



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : Génie Électrique

Présentée et soutenue par François SAYSOUK
Le 24 Mars 2014

Titre :

Elaboration et caractérisation de films polyimide/nitrure de bore nanocomposites pour l'isolation électrique à haute température

JURY

M. Lionel FLANDIN - Professeur à l'université de Savoie, Le Bourget-du Lac, Rapporteur
M. Petru NOTINGHER - Professeur à l'université de Montpellier II, Rapporteur
M. Gilbert TEYSSEDER - Directeur de recherches au CNRS, LAPLACE, Toulouse, Examineur
M. David Malec - Professeur à l'université Paul Sabatier, Toulouse, Examineur
M. Jérôme CASTELLON - Maître de conférences à l'université de Montpellier II, Examineur
M. Vincent SALLES - Maître de conférences à l'université de Lyon I, Examineur
M. Sombel DIAHAM - Maître de conférences à l'université Paul Sabatier, Toulouse, Directeur
Mme. Marie-Laure LOCATELLI - Chargée de recherches au CNRS, Toulouse, Co-Directrice

Ecole doctorale : Génie Electrique, Electronique, Télécommunications, du système au nanosystème

Unité de recherche : Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (UMR 5213)

Directeur(s) de Thèse : Sombel DIAHAM (Directeur) et Marie-Laure LOCATELLI (Co-Directrice)

Rapporteurs : Lionel FLANDIN et Petru NOTINGHER -

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Christian Laurent Directeur du laboratoire LAPLACE et Monsieur Jean-Pascal Cambronne Responsable de l'équipe MDCE pour m'avoir accueilli dans leurs locaux.

Je remercie vivement Monsieur Lionel Flandin, Professeur à l'Université de Savoie, et Monsieur Petru Notingher, Professeur à l'Université de Montpellier II, d'avoir accepté de rapporter sur mon travail de thèse. Je remercie sincèrement Monsieur David Malec, Professeur à l'Université Paul Sabatier, qui m'a fait l'honneur d'être le président de mon Jury de thèse.

Ensuite, je remercie mon Directeur de Thèse, Monsieur Sombel Diahm et ma Codirectrice Madame Marie-Laure Locatelli, pour avoir dirigé mon travail et pour m'avoir aidé à aller jusqu'au bout. Je n'oublierai jamais leurs qualités scientifiques et humaines qui ont contribué énormément à la progression de mes travaux de recherche.

Merci à tous ceux avec qui j'ai travaillé pour leur aide, leur professionnalisme et le temps qu'ils m'ont consacré spécialement : Thierry Lebey, Zarel Valdez, Vincent Salles, Masahiro Kozako, Yves Scudeler et Boubakeur Belkerk, Benoit Schlegel, Benoit Lantin, Sorin Dinculescu, Rodica Chiriac

Je n'oublie évidemment pas de remercier mes collègues : Thomas, Guillaume, Pierre (Trung), Simon, Cyril, Louis, Zenjebil, Chafé, Laurent, Cédric, Enrico, ... J'adresse aussi mes respectueux remerciements à toutes les personnes avec qui j'ai passé de très bons moments durant ces trois années de thèse, et parmi ces personnes, je remercie : Rabih, Mireille, Elyse, Nadine, Aref, Hanna, Georges, Richard, Rafael ...

Un remerciement du fond de mon cœur est adressé à mon père et j'espère profondément que j'ai été à la hauteur de ses espérances. Pour sa confiance, ses prières et pour tout ce qu'elle a supporté, j'adresse mes forts remerciements à mon ange divin, à vous, ma mère, et je prie pour que Dieu vous garde car vous méritez tout le bonheur. Je remercie mon épouse, Salam, avec qui j'ai partagé mes joies et mes soucis malgré la distance qui nous a séparé et je te promets de rattraper le temps perdu.

Finalement Dieu... Merci.

SOMMAIRE

Introduction Générale	9
Chapitre I : Besoins en isolants hautes températures et état de l'art	13
I.1 Nouveaux besoins et applications des polyimides en électronique de puissance	13
I.2 Synthèse et élaboration des PI et matériaux composites	15
I.2.1 Synthèse des polyimides	15
I.2.2 Elaboration des polymères composites	16
I.2.2.1 Polymérisation in-situ.....	16
I.2.2.2 Mélange à partir de l'état fondu	17
I.2.2.3 Procédé par voie solvant	17
I.2.3 Exemple d'élaboration d'un PI nanocomposite	18
I.2.4 Procédés de dépôt des PI à partir de résines liquides.....	19
I.3 Etat de l'art des propriétés physiques des PI et PI composites.....	20
I.3.1 Stabilité thermique.....	20
I.3.2 Conductivité thermique.....	22
I.3.3 Propriétés mécaniques.....	24
I.3.4 Propriétés électriques	25
I.3.4.1 Conductivité DC, permittivité et pertes diélectriques	25
I.3.5 Effets nanodiélectriques : influence de la taille et de l'interface.....	31
I.3.5.1 Influence de la taille : effet « nano »	31
I.3.5.2 Influence de la qualité de dispersion.....	34
I.3.5.3 Effet de la qualité de l'interface	36
I.4 Motivations pour l'étude du PI chargé et choix des nanoparticules	39
I.5 Conclusion.....	41
Chapitre II : Fabrication des nanocomposites, structures de tests et techniques de mesure	43
II.1 Elaboration des films nanocomposites PI/BN	43
II.1.1 Présentation des matériaux	43
II.1.1.1 Le polyimide	43
II.1.1.2 Les nanoparticules de nitrure de bore	45
II.1.2 Procédé de fabrication des films nanocomposites	46
II.1.3 Structures de test pour les mesures électriques.....	48
II.1.4 Structure de test pour les mesures de conductivité thermique	48
II.2 Techniques de mesures.....	49

II.2.1 Analyses physico-chimiques	49
II.2.1.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	49
II.2.1.2 Diffraction de rayon X (DRX)	50
II.2.1.3 Masse volumique par pycnométrie He	51
II.2.1.4 Potentiel zéta	52
II.2.1.5 Surface spécifique par BET	53
II.2.2 Caractérisations morphologiques	54
II.2.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	54
II.2.2.2 Microscopie électronique en transmission (MET)	54
II.2.2.3 Granulométrie laser	55
II.2.3 Caractérisations thermiques	56
II.2.3.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	56
II.2.3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG) et spectrométrie de masse (SM)	58
II.2.3.3 Conductivité thermique par la méthode photo-thermique	59
II.2.4 Caractérisations électriques	63
II.2.4.1 Spectroscopie diélectrique	63
II.2.4.2 Courants de polarisation et de conduction	65
II.2.4.3 Rigidité diélectrique	66
II.3 Conclusion.....	68
 Chapitre III : Optimisation du procédé d'élaboration et conductivité thermique ..	69
III.1 Optimisation du procédé d'élaboration des films PI/BN.....	69
III.1.1 Caractérisation des nanoparticules	69
III.1.1.1 Distribution de taille	69
III.1.1.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR)	70
III.1.1.3 Microscopie électronique en transmission (TEM)	73
III.1.1.4 Diffraction de rayon X (DRX)	78
III.1.1.5 Analyse thermogravimétrique couplée spectromètre de masse (ATG)	79
III.1.1.6 Surface spécifique	80
III.1.1.7 Masse volumique	80
III.1.2 Optimisation de la fabrication des films nanocomposites	81
III.1.2.1 Sonication	82
III.1.2.2 Traitements de surface	83
III.1.2.3 Centrifugation à haute vitesse	84
III.1.2.4 Effets d'un traitement thermique des nanoparticules sur la morphologie des films nanocomposites	86
III.1.3 Densité massique et volumique des films PI/BN	91
III.1.4 Images MEB et TEM des différents nanocomposites fabriqués	92

III.2 Conductivité thermique des films PI/BN	95
III.3 Conclusion.....	101
Chapitre IV : Propriétés électriques des films PI/BN nanocomposites	103
IV.1 Comportement électrique du polyimide à haute température	103
IV.1.1 Etat de l'art.....	103
IV.1.2 Courants transitoires dans le PI sous fort champ	104
IV.1.3 Origine de la conduction ionique dans le PI.....	109
IV.2 Impact de l'humidité sur les propriétés diélectriques des nanocomposites PI/BN.....	111
IV.3 Effet d'un traitement silane des nanoparticules	116
IV.4 Préconditionnement des films PI/BN nanocomposites.....	119
IV.5 Propriétés diélectriques du PI/BN-4	119
IV.5.1 Spectroscopie diélectrique.....	120
IV.5.2 Courants de polarisation et de conduction.....	124
IV.5.2.1 Mécanismes de conduction	128
IV.5.3 Rigidité diélectrique	133
IV.6 Influence du taux de chargement sur les propriétés diélectriques du PI/BN-4	134
IV.6.1 Spectroscopie diélectrique.....	134
IV.6.2 Courants de polarisation et de conduction.....	136
IV.6.2.1 Modélisation de la conduction ionique par saut	138
IV.6.2.2 Discussion sur l'origine du piégeage des charges	140
IV.6.3 Rigidité diélectrique	141
IV.7 Influence de la taille des nanoparticules de BN.....	142
IV.7.1 Conductivité DC.....	142
IV.7.2 Courants de polarisation	144
IV.7.3 Rigidité diélectrique	146
IV.8 Conclusion	147
Conclusion Générale	149
Annexes	153
Annexe 1 :	153
Annexe 2 :	155
Etude des limites des modèles :	155
Etude des limites des modèles :	156
Annexe 3 :	157
Mécanisme de Schottky.....	157

Mécanisme de Poole-Frenkel	158
Conduction ionique par saut	158
Courants limités par charge d'espace (SCLC)	159
Publications personnelles	161
Références :.....	163

Introduction Générale

La recherche continue dans les domaines de l'électronique, de l'électronique de puissance et de l'électrotechnique pour la montée en température et en tension des systèmes de conversion d'énergie, est au cœur des préoccupations scientifiques et technologiques actuelles. Ceci se traduit par l'augmentation des contraintes imposées à tous les constituants de ces dispositifs. Au niveau fiabilité, un des paramètres critiques limitant la durée de vie d'un composant électronique est son système d'isolation électrique. Parmi les nombreux polymères étudiés à ce jour pour répondre à ces nouvelles contraintes, le polyimide (PI) a été identifié comme un matériau potentiel pouvant assurer l'isolation électrique surfacique des composants de puissance fonctionnant à haute température ($>200^{\circ}\text{C}$). Cependant, les matériaux PI malgré leur excellente stabilité thermique ($300-350^{\circ}\text{C}$) présentent une dégradation importante de leurs propriétés électriques à ces températures. Cela conduit depuis peu les scientifiques à essayer de renforcer ces propriétés par l'introduction de particules inorganiques dans la matrice.

Depuis l'apparition des premières pièces en résine renforcée avec des fibres de verre (vers 1940), les matériaux composites se sont énormément développés et sont présents aujourd'hui dans de nombreux secteurs : aéronautique, automobiles, bâtiment, etc... l'avantage de ces matériaux composites est qu'ils présentent souvent un compromis entre les propriétés physiques des matériaux polymères et céramiques.

Cependant, l'introduction récente de particules de taille nanométrique, semble pouvoir conduire au développement de propriétés physiques inexistantes lorsque ces dernières sont de taille macroscopique (effet « nano »). Ainsi, un domaine de recherche émergent (vers 2000) dans le domaine de l'isolation électrique a vu le jour : les *nanodiélectriques*.

L'état de l'art actuel sur les propriétés diélectriques des PI/céramiques nanocomposites (depuis 2003) principalement à température ambiante, semble montrer la grande difficulté de dispersion des nanoparticules dans le PI et les effets considérablement négatifs qu'elle induit. De plus, un soin particulier de la qualité de l'interface nanoparticules/polymère semble primordial pour révéler des effets nanodiélectriques. Cependant, les premiers résultats expérimentaux à température

ambiante obtenus dans des matériaux relativement de bonne qualité montrent l'intérêt de cette approche.

L'objectif de ce travail de thèse a donc été d'élaborer de nouveaux matériaux polyimide/nitrure de bore (PI/BN) nanocomposites et d'étudier l'impact de la taille et de la concentration volumique en nanoparticules de BN sur les propriétés diélectriques à haute température et thermique (température ambiante uniquement). Par ailleurs, un soin particulier a été apporté à l'optimisation du procédé d'élaboration (dispersion des nanoparticules dans les films) par l'intermédiaire de nombreuses caractérisations physico-chimiques.

L'ensemble des caractérisations électriques a été menées au sein de l'équipe « Matériaux Diélectriques dans la Conversion d'Energie » (MDCE) du laboratoire LAPLACE de Toulouse. Pour les caractérisations thermiques et physico-chimiques, nous avons bénéficié de nombreuses techniques de caractérisation présentes dans les services communs de laboratoires extérieurs (LCC, LMI-Lyon, LGC, CIRIMAT) et de services communs (TEMSCAN). Les mesures de la conductivité thermique ont été réalisées à l'« Institut des Matériaux de Nantes » (IMN) de Nantes.

La contribution principale de ce travail, après un rappel des propriétés électriques du PI non chargé à haute température, a été d'étudier les propriétés électriques des films de PI/BN nanocomposites jusqu'à 350 °C sous faibles et forts champs électriques appliqués.

Ce manuscrit de thèse est ainsi constitué de quatre chapitres résumés ci-dessous. Le chapitre I rappelle brièvement les nouveaux besoins des PI en électronique de puissance et montre leurs limites d'utilisation à haute température. Après une présentation des procédés de synthèse des PI et des matériaux composites, les propriétés physiques des PI à haute température ainsi que les premiers résultats des PI nanocomposites seront discutés. Nous verrons par ailleurs ce qu'est l'effet « nano » et comment on peut l'obtenir via le procédé de fabrication des nanocomposites. Finalement, nous présenterons les motivations pour le choix des nanoparticules de BN qui seront étudiées.

Le chapitre II présentera les différents matériaux utilisés durant ce travail ainsi que les différentes étapes du procédé optimisé pour la fabrication des films PI/BN nanocomposites. Ensuite, la préparation des différentes structures de test pour les

caractérisations électriques, thermiques et morphologiques sera présentée. Finalement, une présentation exhaustive des différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser les films nanocomposites sera détaillée.

Le chapitre III, quant à lui, présentera les différentes caractérisations physico-chimiques et morphologiques réalisées sur les nanoparticules ainsi que sur les films PI/BN nanocomposites permettant de converger vers un procédé d'élaboration optimal de ces matériaux. Finalement, les mesures de conductivité thermique sur les films PI/BN en fonction de la taille et du taux de chargement en BN seront présentées. Une modélisation des résultats expérimentaux sera réalisée et permettra de discuter les différents comportements obtenus.

Le chapitre IV présentera finalement l'impact de la taille et du taux de chargement en BN sur les propriétés électriques des films PI/BN jusqu'à 350 °C. Après une analyse des causes de dégradation des propriétés électriques du PI, l'impact des différents types de BN et de leurs concentrations sera analysé à travers des mesures de spectroscopie diélectrique, courants de polarisation et de conduction et champ de rupture diélectrique. Cette étude nous permet de comprendre les phénomènes qui ont lieu dans la matrice. Une modélisation des mécanismes de conduction permettra d'identifier le mécanisme à l'origine de transport de porteurs de charge dans ces matériaux. Des conclusions relatives à l'effet de la taille et de la quantité de nanoparticules de BN présentes dans les films de PI seront alors apportées.

Finalement, une conclusion générale sur ce travail de thèse permettra de faire la synthèse des objectifs scientifiques et de l'intérêt de ces nouveaux matériaux nanocomposites. Par ailleurs, quelques perspectives à ce travail seront énoncées.

Chapitre I : Besoins en isolants hautes températures et état de l'art

Ce chapitre présente les nouveaux besoins en matériaux isolants électriques nécessaires au bon fonctionnement de systèmes du génie électrique à haute température. Notamment, nous présenterons l'intérêt des polyimides (PI) qui sont des matériaux isolants polymères thermostables. Cependant, nous verrons qu'ils ont l'inconvénient de perdre leurs propriétés physiques à haute température.

Par la suite, nous essaierons de montrer comment l'ajout de nanoparticules pourrait devenir une voie novatrice permettant de renforcer les propriétés physiques des PI. Nous présenterons ainsi un état de l'art des premiers et rares résultats expérimentaux existant à ce jour pour les PI nanocomposites.

Finalement, après avoir montré l'impact des procédés et des difficultés d'élaboration de tels matériaux sur leurs propriétés, nous présenterons les motivations du choix des nanoparticules retenues pour cette étude.

I.1 Nouveaux besoins et applications des polyimides en électronique de puissance

Le fonctionnement des modules de puissance à haute température peut apporter un bénéfice pour des applications dans différents domaines, tels que l'avionique militaire et civil (où les températures de l'environnement proche des réacteurs peuvent atteindre 400 °C et 250 °C respectivement), les explorations pétrolières et géologiques (avec des températures de 300 °C) et d'autres domaines où la température ambiante peut être très élevée [Dup 2006]. Citons comme autre cas l'exploration spatiale de Vénus où la température ambiante à la surface est d'environ 485 °C [Yua 2008]. De plus, un système capable de fonctionner à haute température va permettre de réduire les dispositifs de refroidissement pour les utilisations à température ambiante plus classique [Hom 2005]. Ceci est intéressant en particulier pour les systèmes d'électronique de puissance embarqués, dans le domaine des transports, où le gain en puissance massique et volumique est recherché.

Plus particulièrement dans les modules de puissance, les composants à semi-conducteur en silicium (Si), ayant une température maximale de fonctionnement le plus

fréquemment de 150 °C à 175 °C, limitent l'utilisation de ces modules à haute température. Les composants de puissance à semi-conducteur « grand gap » tels que le carbure de silicium (SiC) doivent permettre un grand progrès en terme de tenue en température de jonction, avec des transistors de puissance pouvant fonctionner à des températures jusqu'à 400 °C [Spr 2004]. Ces composants impliquent également de nouvelles contraintes électriques, induisant des pics de champs élevés, au sein du semi-conducteur et dans son environnement. Un facteur proche de 10 existe en effet entre le champ de rupture du Si (0,3 MV/cm à 25 °C) et celui du SiC ou du nitrure de gallium (GaN) autre semi-conducteur à grand gap émergent (2 à 4 MV/cm à 25 °C).

En parallèle à l'avancement des composants semi-conducteurs, un progrès doit être fait au niveau de leur packaging pour permettre la montée en température. La plupart des matériaux utilisés pour le packaging des modules de puissance traditionnels peuvent ne pas être adaptés pour les hautes températures (création d'intermétallique, diffusion, décomposition, oxydation, contraintes thermomécaniques dues à la différence de CTE, diminution de la rigidité diélectrique) et peuvent conduire à des problèmes de fiabilité au niveau du module. Les matériaux isolants, dont les polyimides (PI), font partie des constituants du packaging et leurs fonctionnalité et fiabilité doivent être assurées sous ces nouvelles contraintes thermiques et électriques plus sévères.

Du fait d'un certain nombre de propriétés avantageuses, les PI sont utilisés dans de nombreux domaines d'application. En particulier dans l'industrie électronique, les PI sont utilisés en tant qu'isolant de surface (de passivation) en raison de leur excellente stabilité chimique à des températures élevées (300 °C), la résistance à la corrosion et leur capacité à être déposés par centrifugation sur des substrats [Gho 1996]. Ils servent aussi comme isolants entre les différentes couches métalliques utilisés pour la réalisation des connexions, et comme adhésifs d'interfaces entre polymère-polymère et polymère-métal [Gho 1996, Far 1999]. Les polyimides possèdent un coefficient de dilatation thermique (CTE) proche de celui des couches métalliques. Cela permet d'éviter la défaillance dans des applications impliquant des cyclages thermiques.

On verra par la suite que les propriétés électriques des PI se dégradent énormément aux températures supérieures à 200 °C. Une solution intéressante pour limiter cette perte de propriétés pourrait venir de l'ajout de nanoparticules dans la matrice PI. Ainsi avant de présenter l'état de l'art des premiers résultats électriques des PI nanocomposites

essentiellement à température ambiante, on va tout d'abord réaliser un bref rappel des procédés de synthèse et d'élaboration des PI et des matériaux composites.

I.2 Synthèse et élaboration des PI et matériaux composites

I.2.1 Synthèse des polyimides

En 1955, Edwards *et al.* sont les premiers à avoir synthétisé des polyimides [End 1965, 1966, Sro 1991] à partir de sels polyamides. Dans la méthode décrite, la synthèse s'effectue en deux étapes. La première consiste à préparer une solution d'acide polyamique (PAA: *polyamic acid*) qui constitue le précurseur du polyimide. La synthèse du PAA intervient via la réaction entre deux monomères précurseurs, un dianhydride et une diamine, à la température ambiante et dans des solvants aprotiques polaires tels que la *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP), la *N,N*-diméthylformamide (DMF) ou la *N,N*-diméthylacetamide (DMAc).

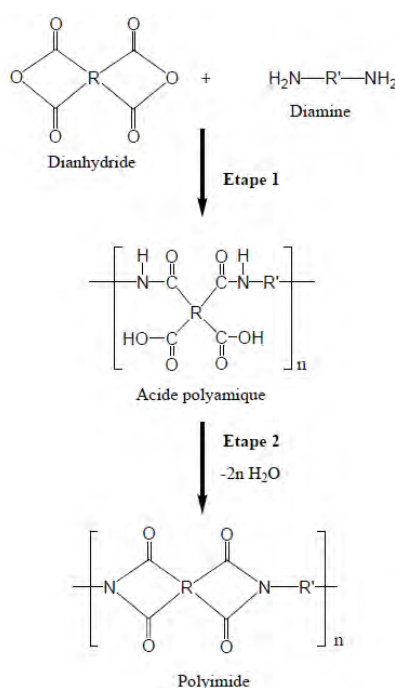


Figure I. 1 : Méthode de synthèse en deux étapes des polyimides. Etape 1 : synthèse du PAA.

Etape 2 : conversion du PAA en polyimide par imidisation. [Sro 1965, 1991]

De nombreuses variétés de PAA peuvent être synthétisées conduisant à des centaines de polyimides différents. Les Tableaux A.1 et A.2 (cf. Annexe 1) présentent

respectivement une liste des principaux radicaux $-R-$ et $-R'-$ des monomères de dianhydrides et de diamines commercialisés pour la synthèse du PAA.

Le PAA est, dans un deuxième temps, cyclodéshydraté en utilisant un procédé de conversion thermique ou chimique pour former le polyimide final, insoluble et infusible. Les étapes de synthèse des polyimides par cette méthode sont présentées sur la , où $-R-$ et $-R'-$ représentent respectivement les radicaux des monomères de dianhydride et de diamine.

La conversion thermique du PAA en polyimide s'effectue en deux étapes. La première consiste à chauffer partiellement le PAA pour évaporer le solvant aprotique polaire dans lequel les monomères précurseurs sont dissouts. Le PAA est ensuite chauffé progressivement jusqu'à une température comprise entre 250 et 400 °C dans un four sous atmosphère contrôlée, température à laquelle il est maintenu généralement de 30 minutes à 1 h. Cette dernière étape de conversion est appelée l'imidisation (i.e. formation des hétérocycles imides) et permet d'obtenir le polyimide final, insoluble et infusible grâce à l'évaporation de molécules d'eau hors du matériau (cf.).

I.2.2 Elaboration des polymères composites

Dans cette partie, nous présentons les méthodes les plus courantes de synthèse des polymères composites. Trois techniques différentes de production de polymères composites ont été développées :

1. Polymérisation *in-situ*
2. Mélange à partir de l'état fondu
3. Procédé par voie solvant

La polymérisation *in-situ* et les procédés de mélange à l'état fondu sont les techniques les plus couramment utilisées pour la fabrication des composites à base de matrices thermodurcissables et thermoplastiques, respectivement.

I.2.2.1 Polymérisation *in-situ*

La polymérisation *in-situ* est l'une des techniques les plus utilisées pour synthétiser des matériaux composites polyamide/nanoargile [Oka 2006]. En principe, il s'agit d'une technique très simple, schématisée sur la Figure I. 2. Les nanoparticules sont mélangées et dispersées dans un monomère liquide ou une solution de monomère de telle sorte

qu'elles peuvent pénétrer entre les particules [Pav 2008]. Ensuite, une réaction de polymérisation a lieu bloquant les particules entre les chaînes polymères. Cette réaction peut être réalisée à l'aide de la température ou d'un rayonnement. Cette méthode peut être utilisée à la fois sur les polymères thermoplastiques et thermodurcissables avec différents types de nanoparticules (oxydes, particules métalliques). Elle peut être également combinée à des forces de cisaillement afin d'optimiser la dispersion des particules avant la réaction de polymérisation. Récemment, cette méthode a été appliquée directement à l'extrusion de polymères pour l'obtention de nanocomposites en une seule étape à l'aide d'une technique industrielle hautement productive [Koo 2006].

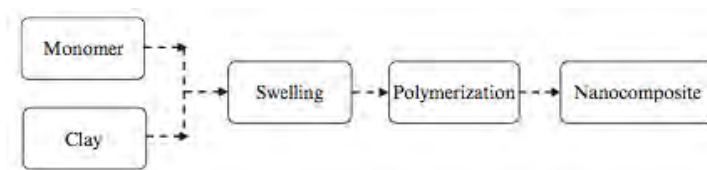


Figure I. 2 : Schéma du procédé de polymérisation *in-situ* [Nel 2010].

I.2.2.2 Mélange à partir de l'état fondu

Le mélange à partir de l'état fondu des matériaux polymères avec des particules est considéré comme le moyen le plus efficace pour produire des composites. D'un point de vue pratique, quand cette technique est possible, ce procédé reste spécifique aux polymères thermoplastiques aptes à fondre. Ce procédé permet aux composites de se former en utilisant des dispositifs de mélanges ordinaires (extrudeuses) ou des mélangeurs spécifiques, sans la nécessité d'utiliser une technologie avancée de synthèse des polymères.

La technologie de mélange à partir de la fusion ne présente aucune limitation à condition que les paramètres de mélange et de formulation optimaux soient définis pour chaque polymère. En effet, les paramètres de mélange affectent fortement la morphologie (dispersion, taille de particules et distribution dans la matrice polymère du nanocomposite [Pau 2008]).

I.2.2.3 Procédé par voie solvant

Cette méthode, aussi appelée étirement de polymère ou de pré-polymère, est basée sur un système de solvant qui dissout le polymère ou le pré-polymère [Sin 2003, Hus

2006]. Les particules sont tout d'abord dispersées dans un solvant, tel que l'eau, l'éthanol, le toluène ou autres solvants organiques aptes à dissoudre le polymère. Lorsque le polymère et les nanoparticules sont mélangés en solution, les chaînes de polymères s'étirent et le solvant contenant les particules s'intercale à l'intérieur de celles-ci. Après l'élimination du solvant (réalisée par évaporation [Koh 2008] ou précipitation dans des milieux non-solvants [Pou 2005]), la structure reste étirée formant le composite. Ce procédé est représenté schématiquement sur la Figure I. 3.

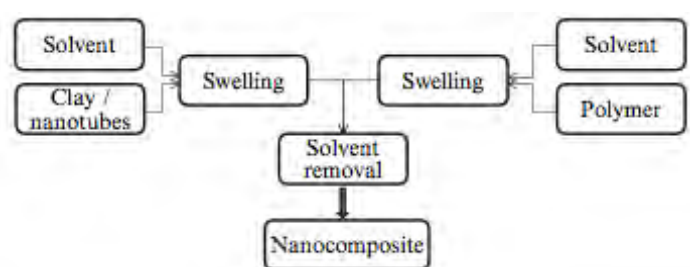


Figure I. 3 : Schéma présentant la méthode de dispersion par voie solvant [Nel 2010].

Cette technique est la plus adaptée pour la synthèse des PI composites et nanocomposites du fait qu'ils sont infusibles et qu'ils se trouvent initialement dissout dans un solvant.

I.2.3 Exemple d'élaboration d'un PI nanocomposite

La Figure I. 4 présente les différentes étapes de synthèses dans le cas d'un PI nanocomposite élaboré à partir du procédé par voie solvant. On peut observer notamment la présence de techniques de dispersion par mélange mécanique et par sonification. Par ailleurs, le couplage des nanoparticules au PI est réalisé grâce à l'introduction de traitements chimiques à la surface des nanoparticules de type silane (amine).

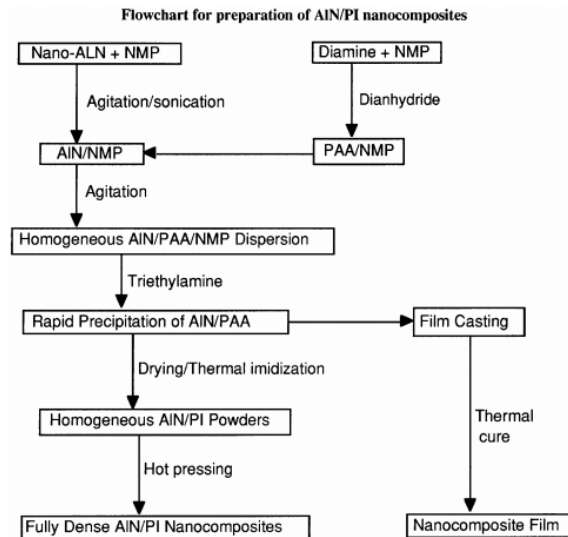


Figure I. 4 : Exemple des étapes de synthèses d'un PI nanocomposite [Che 1997].

Une fois la solution de PAA/nanoparticules obtenue, les techniques de dépôt de ces solutions s'effectuent de façon similaire à celles des résines PI non chargées.

I.2.4 Procédés de dépôt des PI à partir de résines liquides

Les PI utilisés en tant qu'isolant électrique en microélectronique et électrotechnique sont intéressants car les contraintes liées à leur procédé de mise en œuvre sont généralement simples par rapport à celles des matériaux inorganiques. En effet, leurs précurseurs sont généralement disponibles commercialement sous forme de résine facilement déposable en couche mince par des techniques de centrifugation (*spin-coating*), d'étalement (*doctor blade coating*) ou d'émaillage. La Figure I. 5 présente le principe de ces différentes méthodes.

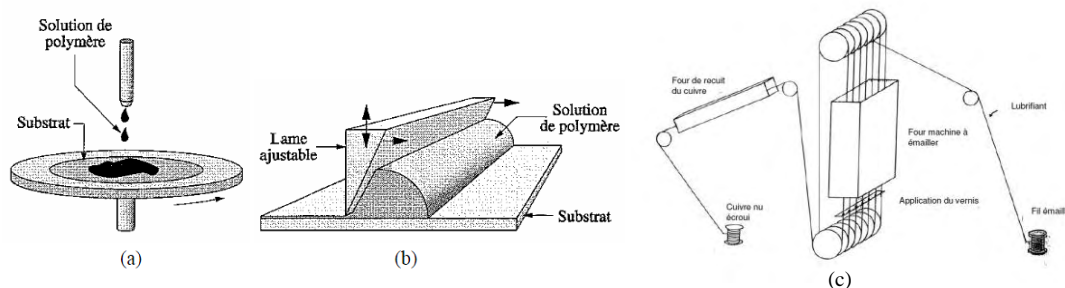


Figure I. 5: Techniques de dépôt des résines polyimides : centrifugation (a), étalement (b) et émaillage (c). [Jol 2004, Aym 2008]

Par ailleurs, leur principal intérêt apparaît au niveau de leur température de recuit de polymérisation, généralement basse. Ce recuit se réalise habituellement entre 250 et 400 °C sous des atmosphères inertes pour éviter les problèmes liés à l'oxydation.

De plus, les PI peuvent être déposés en multicouches, afin d'augmenter l'épaisseur finale de dépôt. Ainsi, il est possible de déposer de quelques micromètres jusqu'à une vingtaine de μm d'épaisseur.

I.3 Etat de l'art des propriétés physiques des PI et PI composites

Dans cette partie, nous allons présenter quelques-unes des principales propriétés physiques (thermiques, mécaniques et électriques) des PI afin de préciser leurs ordres de grandeur. Nous présenterons également une comparaison de ces dernières aux propriétés obtenues à ce jour dans les PI/céramiques composites (micro et nano) afin d'établir des tendances de l'effet de la taille des particules.

I.3.1 Stabilité thermique

La stabilité thermique d'un polymère est définie comme son aptitude à supporter des températures élevées sans initier de processus de dégradation tels que la thermolyse. Elle est mesurée au moyen d'une méthode appelée l'analyse thermogravimétrique (ATG) qui mesure la perte de masse en fonction de la température (qui sera décrite au Chapitre II).

Une perte de masse de 5% est souvent prise comme référence pour définir la durée de vie d'un matériau à une température donnée. Ainsi, un polymère est dit « thermostable » s'il peut être utilisé avec une perte de masse $< 5\%$, sans perdre ses propriétés pendant 1000 h à 300 °C, 10 h à 400 °C et quelques minutes à 500 °C [Dub 1995].

La Figure I. 6 montre un exemple d'ATG sous air et N_2 pour un matériau PI. On peut remarquer la plus grande sensibilité de la stabilité thermique sous atmosphère oxydante. Cependant, outre la nature de l'atmosphère ou de la structure chimique des monomères de base, la stabilité thermique peut être améliorée par l'ajout des particules inorganiques.

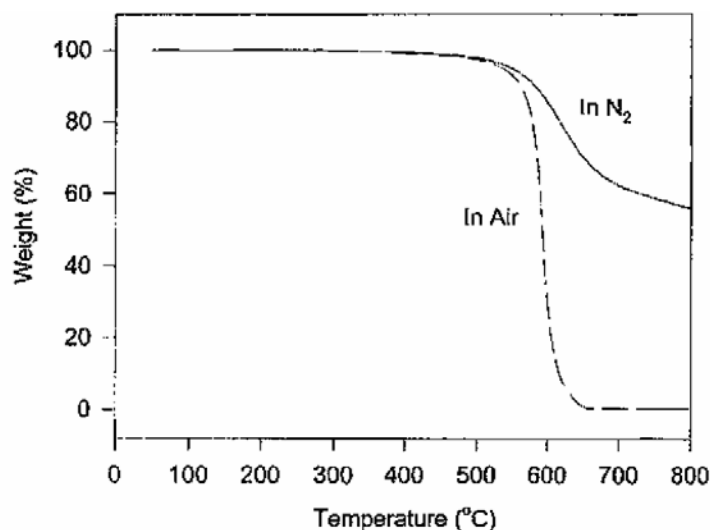


Figure I. 6: Influence de l'atmosphère sur les pertes de masse d'un PI (BTDA/BIA/TFDV) (rampe de montée de 10 °C.min⁻¹) [Chu 2001-a].

Li *et al.* ont étudié les propriétés thermiques d'un PI (PMDA-ODA) chargé avec des microparticules de nitrure de bore (BN) [Li 2011b]. La Figure I. 7 présente des mesures ATG du PI/BN pour des concentrations massiques allant de 0 à 30 %wt. On peut remarquer que la température de dégradation (pertes à 5 % wt) des composites augmente de 13 °C (de 520 à 533 °C) comparée à celle du PI non chargé.

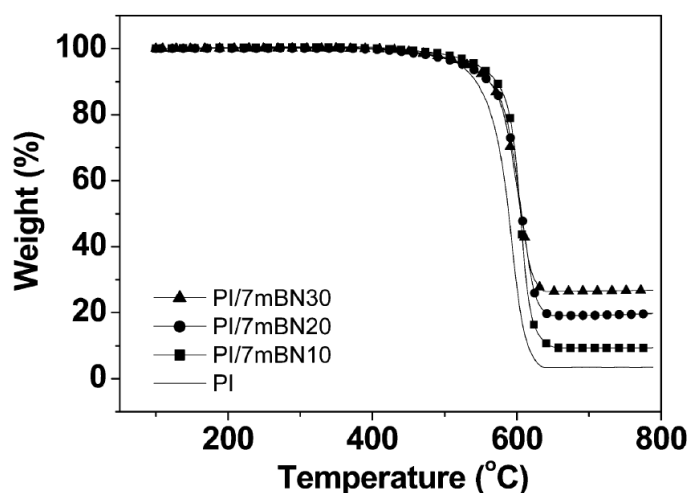


Figure I. 7 : Analyse thermogravimétrique sous air du PI (PMDA-ODA) chargé avec des microparticules de BN pour différents taux de chargement en masse [Li 2011b].

Agag *et al.* ont, quant à eux, travaillé sur le chargement du PI (BPDA-PDA) avec des nanoparticules d'argile (OMMT). Ils ont remarqué que l'ajout de 2 % en masse de ces

nanoparticules augmente la température de décomposition du composite de ~ 20 °C (cf. Figure I. 8) [Aga 2000]. Il a été montré que la présence de telles nanoparticules permettait de diminuer la perméabilité du matériau à l'oxygène, cause de sa dégradation.

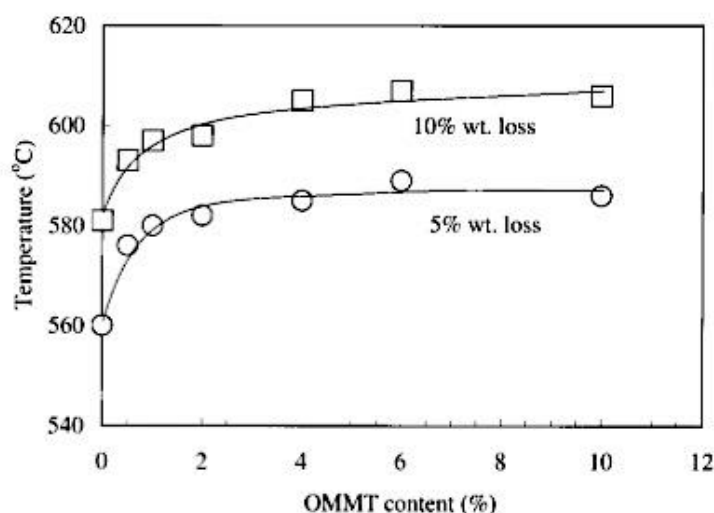


Figure I. 8: Effet du chargement du PI (BPDA-PDA) avec des nanoparticules d'argile (OMMT) sur la température de décomposition (mesures réalisées sous argon) [Aga 2000].

Ainsi dans ces deux exemples, il semble que la stabilité thermique du PI soit améliorée avec des particules inorganiques indépendamment de leur taille (micro ou nano).

I.3.2 Conductivité thermique

La conductivité thermique est une grandeur physique caractérisant l'aptitude des matériaux à transférer la chaleur par conduction à travers le transport des phonons. Elle représente l'énergie (quantité de chaleur) transférée par unité de surface et de temps sous un gradient de température de 1 Kelvin pour une épaisseur de 1 mètre.

Katsuo *et al.* ont mesuré la conductivité thermique anisotropique dans le PI (BTDA-ODA-MPD) [Kat 1999]. La Figure I. 9 montre l'évolution de cette propriété parallèle et perpendiculaire au plan du film polyimide dans la gamme de températures allant de -13 °C à 182 °C. On peut remarquer d'après cette figure, que l'anisotropie joue un rôle dans la conductivité thermique des PI, ainsi que la température. La valeur de la conductivité thermique verticale (i.e. la plus représentative du matériau) reste cependant faible de

l'ordre de 0,3 W/m.K à 300 K comparée à celles de l'aluminium ou du graphène par exemple qui possèdent des conductivités thermiques de l'ordre de 237 et 5000 W/m.K à 300 K respectivement, et qui sont utilisés comme matériaux servant à l'évacuation de la chaleur.

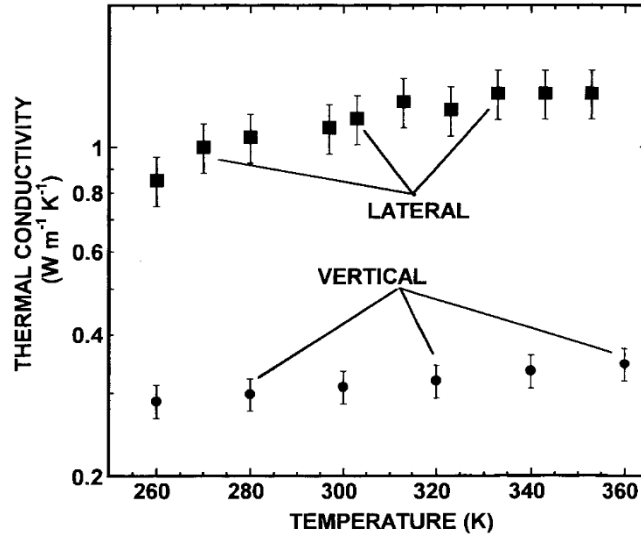
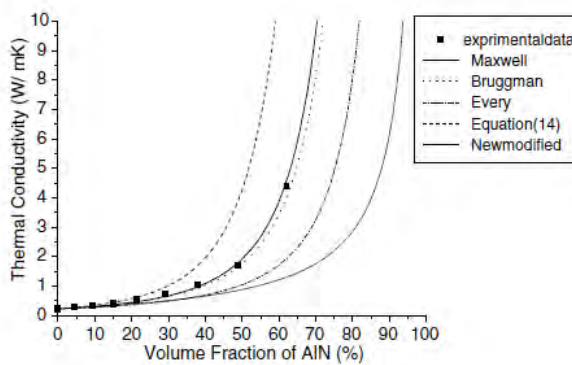


Figure I. 9: Conductivités thermique latérale et verticale du PI (BTDA-ODA-MPD) d'épaisseur entre 0,5-2 μm en fonction de la température [Kat 1999].

Cette faible conductivité thermique peut cependant être améliorée par l'ajout de particules inorganiques thermiquement conductrices. La présente l'évolution de la conductivité thermique de matériaux PI/nitride d'aluminium (AlN) microcomposite (2 μm) et nanocomposite (60 nm) en fonction du taux de chargement [Jia 2004, Xie 2004].



(a)

AlN loading (vol. %)	Thermal conductivity ($\text{W M}^{-1} \text{K}^{-1}$)
AlN	320 ⁸
65	...
50	1.84
32	...
25	0.65
17	...
13	...
PI	0.16–0.22 ⁴³

(b)

Figure I. 10: Conductivité thermique de PI/AlN (a) microcomposite (2 μm) et (b) nanocomposite (60 nm) en fonction du taux de chargement [Jia 2004, Xie 2004].

D'après ces résultats, on peut observer très peu d'effet de la taille des particules d'AlN sur la conductivité thermique. Dans les deux cas, elle est de l'ordre de 1,6 à 1,8 W/m.K pour un taux de chargement de 50 % vol d'AlN.

Ceci apparaît tout de même atypique par rapport à d'autres PI composites pour lesquels souvent l'effet de la taille sur la conductivité thermique est largement en faveur des particules de taille micronique. [Sat 2010, Tan 2011, Li 2011a]

I.3.3 Propriétés mécaniques

La Figure I. 11 présente l'évolution du module d'Young et du module de pertes mécaniques d'un PI/AlN nanocomposite (<50 nm) en fonction de la température. On peut remarquer que l'augmentation du taux de chargement en nanoparticules a tendance à étendre la plage de stabilité du module d'Young (~ 1 GPa) du PI vers des températures plus élevées (augmentation ~ 40 °C). Concernant les pertes mécaniques, l'augmentation du taux de chargement permet de les réduire fortement dans la gamme de température autour de la transition vitreuse du PI.

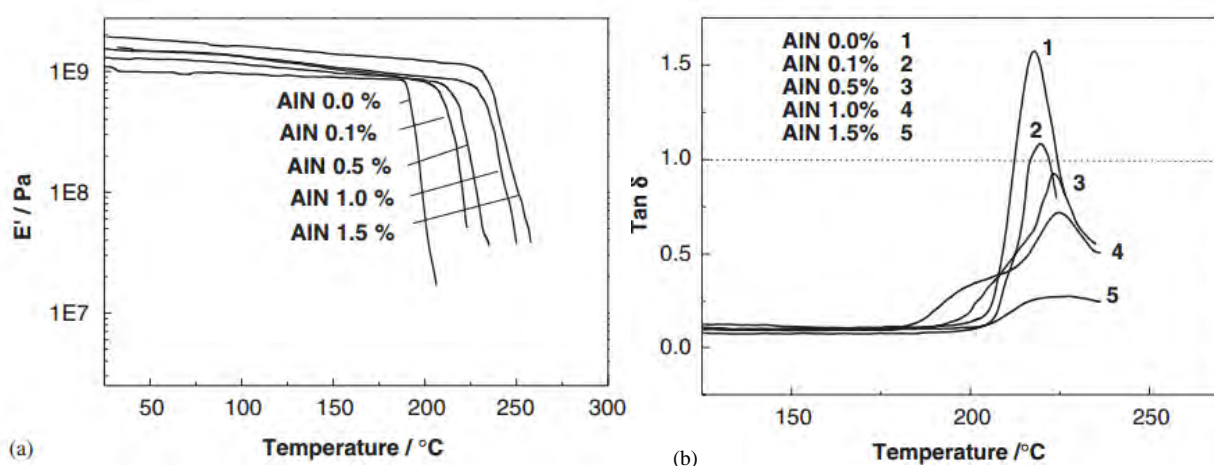


Figure I. 11: Module d'Young (a) et module de pertes mécaniques (b) du PI/AlN nanocomposite (<50 nm) en fonction de la température [Sae 2006].

De telles améliorations se relient principalement à la rigidification de la matrice PI avec l'ajout des nanoparticules. Des effets similaires ont été observés dans d'autres PI nanocomposites comme microcomposites et s'expliquent par les mêmes raisons [Che 1999].

La Figure I. 12 présente l'évolution du coefficient d'expansion thermique (CTE: *coefficient of thermal expansion*) de différents PI et son évolution pour un PI PMDA-ODA en fonction du taux de chargement en nanoparticules d' Al_2O_3 . Pour un CTE initial donné, on peut remarquer que l'ajout de nanoparticules fait diminuer cette propriété correspondant à la dilatation thermomécanique du matériau. Cette évolution très caractéristique correspond également à la rigidification mécanique du matériau. Elle peut être intéressante lorsque l'on veut ajuster la valeur du CTE d'un polymère à celle d'un autre matériau sur lequel il doit être déposé (e.g. les métaux à faible CTE entre 14 et 20 ppm/°C) afin de diminuer les contraintes mécaniques à l'interface.

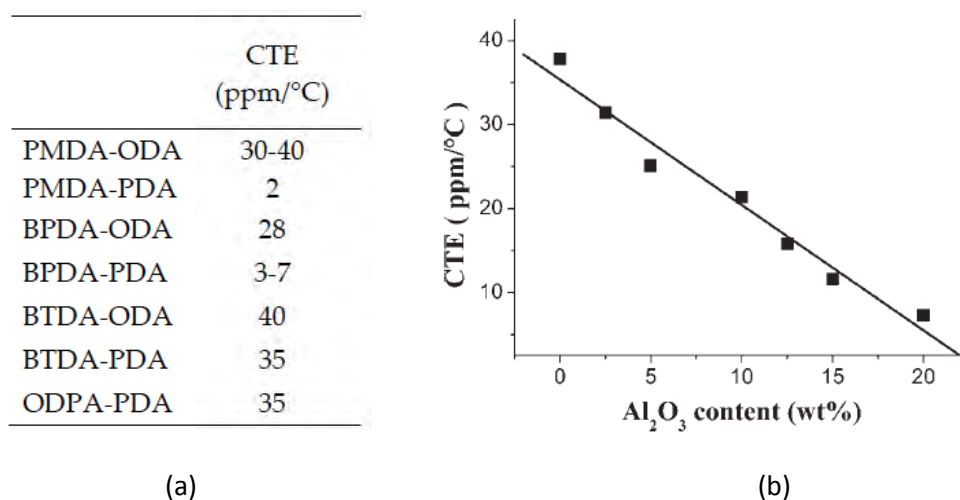


Figure I. 12: CTE pour différents PI (a) et pour un PMDA-ODA chargé en nanoparticules d' Al_2O_3 (20-30 nm) (b) [Dia 2011b, Ma 2008].

Dans le cas des propriétés mécaniques, il semble que les effets de taille restent peu influents.

I.3.4 Propriétés électriques

I.3.4.1 Conductivité DC, permittivité et pertes diélectriques

Généralement, les propriétés électriques des PI ont été étudiées dans la gamme de températures allant jusqu'à 300°C [Ses 1986, Han 1973]. Il a été remarqué que la conductivité électrique varie en fonction de la température et du champ électrique appliqué. Le Kapton-H (film commercial) gagne deux décades de conductivité électrique en augmentant la température de 120 °C jusqu'à 200 °C : elle passe de $10^{-16} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à

$10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Elle augmente encore de deux décades à 300 °C atteignant $10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (cf. Figure I. 13).

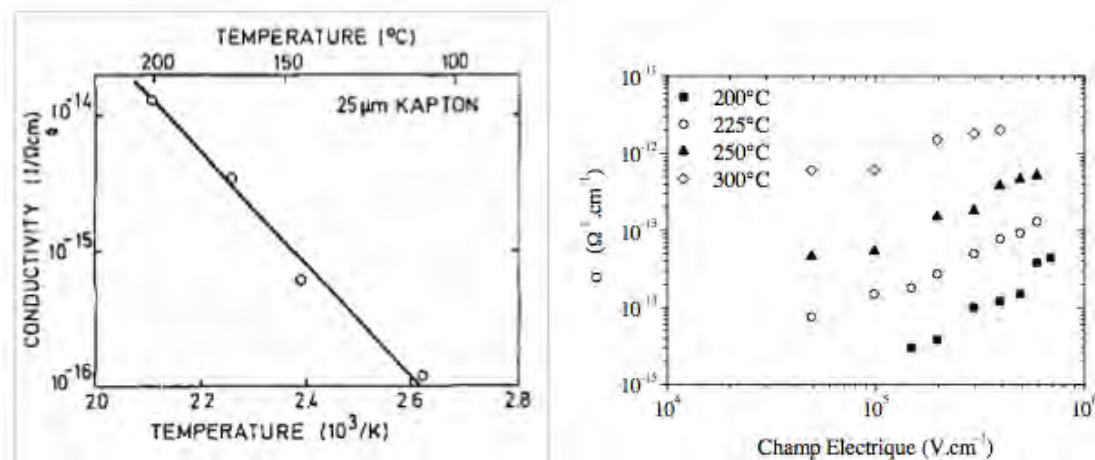


Figure I. 13 : Conductivité électrique en fonction de la température dans le Kapton-H [Ses 1986, Han 1973].

Plus récemment, l'étude de cette propriété a été réalisée pour des gammes de températures allant jusqu'à 400 °C pour des films déposés [Dia 2007b].

Pour des films déposés à partir de solutions, la conductivité DC présente une variation avec l'épaisseur. La présente l'évolution de la conductivité électrique pour différentes épaisseurs de films de PI (BPDA-PDA) en fonction de la température. On peut remarquer d'après cette figure, qu'en augmentant l'épaisseur de 1,5 μm à 20 μm, la conductivité électrique augmente d'une décade tout le long de la gamme de température étudiée.

La permittivité et le facteur de pertes évoluent également fortement en fonction de la température [Dia 2007b]. La Figure I. 15, montre un exemple d'évolution de ces paramètres en fonction de la fréquence dans cette gamme de températures (200 °C à 400 °C).

La présence de porteurs de charge (électroniques et ioniques) s'accumulant aux interfaces et constituant des dipôles de taille macroscopique, est l'hypothèse proposée pour expliquer la forte variation de la permittivité et des pertes diélectriques observées aux basses fréquences et à haute température.

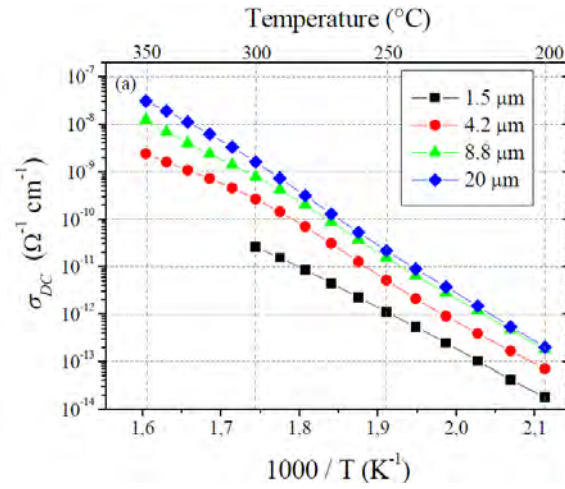


Figure I. 14: Influence de l'épaisseur du film de PI sur les valeurs de conductivité DC. [Dia 2011b]

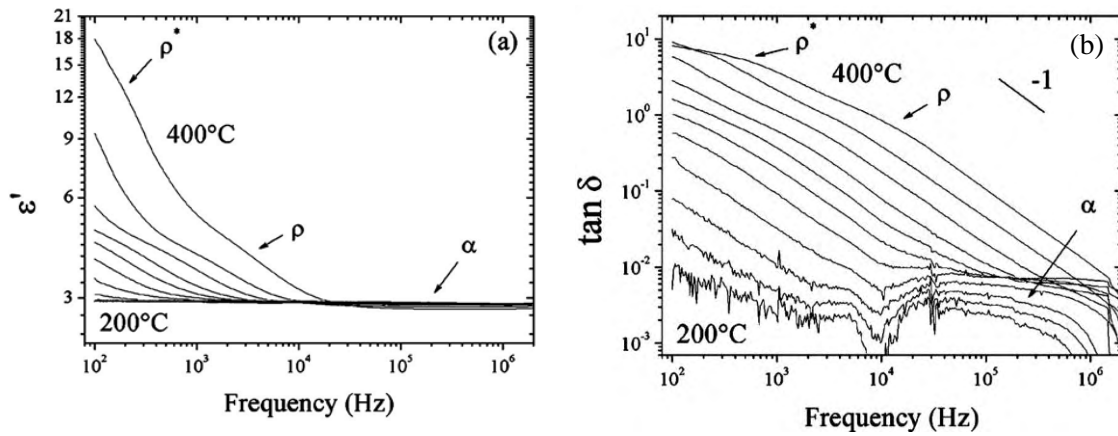


Figure I. 15: Permittivité (a) et facteur de pertes (b) en fonction de la fréquence pour le polyimide (BPDA-PDA) entre 200 et 400 °C (pas de 20 °C) [Dia 2007b].

Les PI présentent naturellement une grande rigidité diélectrique (>1 MV/cm) à 25 °C pour quelques micromètres d'épaisseur.

Dans la littérature, il a été montré à de multiples reprises qu'entre les basses températures (-200 °C) et la température ambiante (25 °C), le champ de rupture des PI atteignait des valeurs généralement comprises entre 4 et 5 MV.cm⁻¹ [Iid 1994, Miy 2001]. Pour des températures supérieures, cette rigidité diminue vers des valeurs < 2 MV.cm⁻¹ à 250 °C (cf. Figure I. 16).

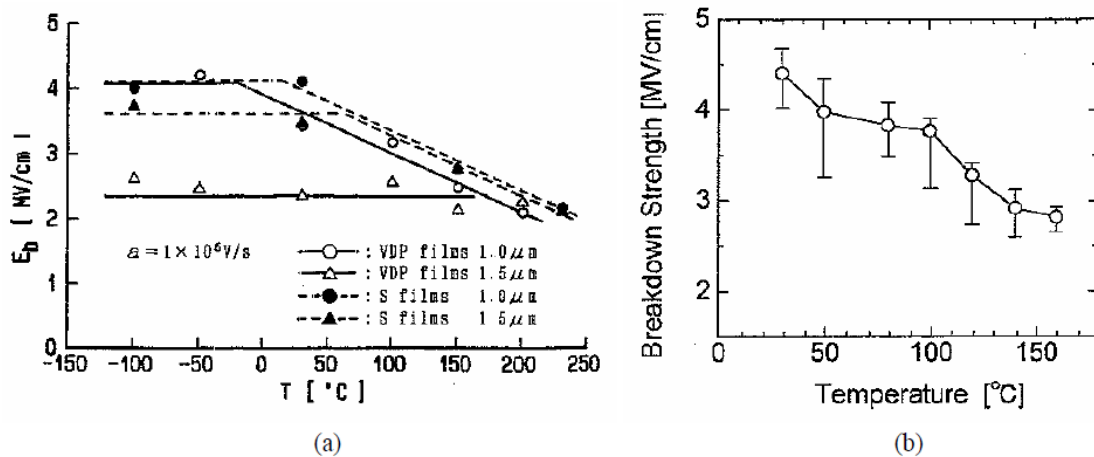
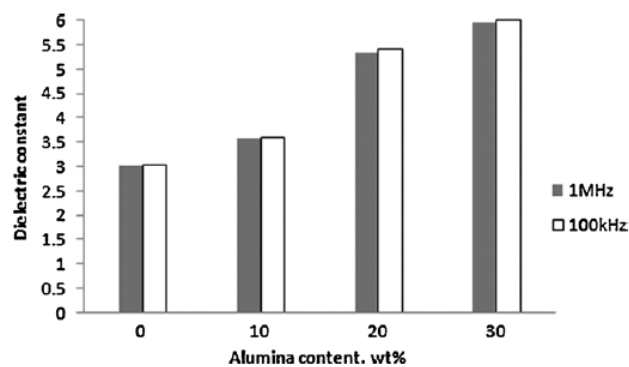
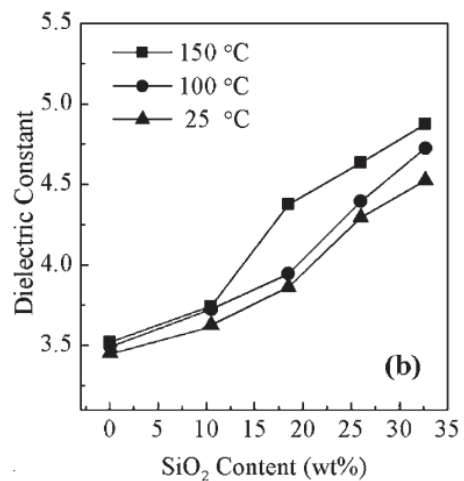


Figure I. 16: Champ de rupture du PMDA/ODA en fonction de la température mesuré sous rampe de tension DC (a) et sous tension AC à 1 kHz (b) [Iid 1994, Miy 2001].

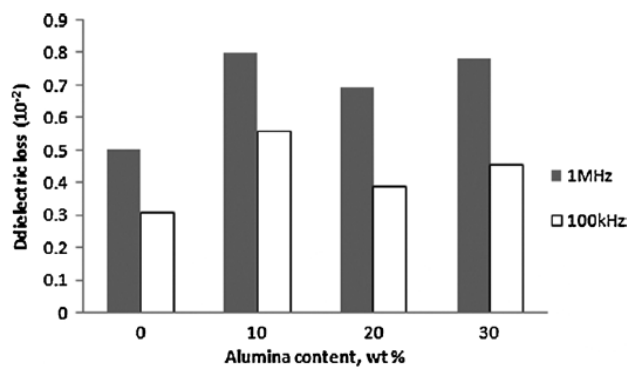
Les études des propriétés électriques récentes pour des composites céramiques à base de PI sont encore très rares. Les premiers travaux datent de 2003 et peu d'auteurs ont publié sur ces matériaux. La Figure I. 17 présente l'évolution de la permittivité et du facteur de pertes d'un PI/ Al_2O_3 (500 nm) et PI/ SiO_2 (20 nm) en fonction du taux de chargement. Dans ces deux cas, on peut observer une dégradation des propriétés diélectriques quand le taux de chargement augmente ne permettant pas ici d'observer des effets positifs liés à la taille des particules. Si l'on s'intéresse à la qualité de dispersion des particules (cf. Figure I. 17 (e, f)), ces effets négatifs peuvent s'expliquer par la présence d'agglomérats de tailles importantes ($> 0,5-1 \mu m$).



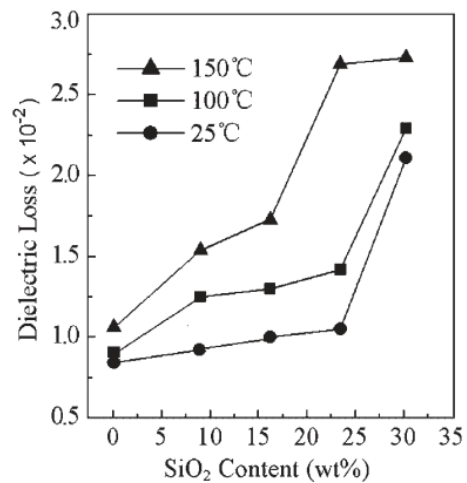
(a)



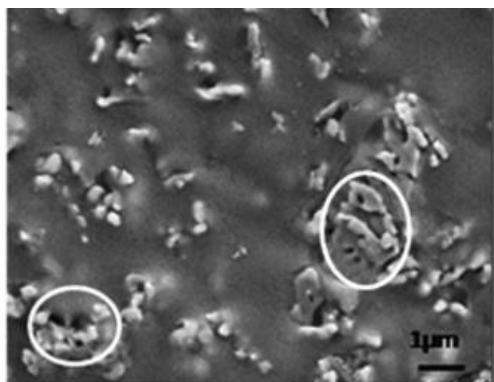
(b)



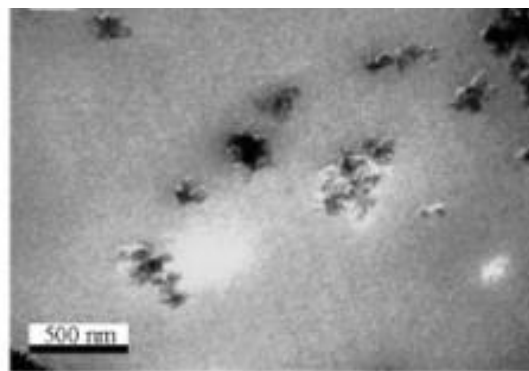
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure I. 17: Permittivité (a,b), facteur de pertes (c,d) et image TEM (e,f) d'un PI/Al₂O₃ (0,5 μ m) (a,c,e) et PI/SiO₂ (20 nm) (b,d,f) [Ali 2011, Liu 2007].

Cependant, d'autres auteurs ont pu observer des améliorations des propriétés électriques, telles que la conductivité ou la résistivité DC, pour des faibles taux de chargement en nanoparticules dans le PI. Cao *et al.* ont étudié les propriétés électriques dans un nanocomposite PI/SiO₂ (40 nm), et plus récemment, Li *et al.* dans le PI/Al₂O₃ (60 nm) (cf. Figure I. 18) [Cao 2003, Li 2007]. Dans ces deux cas, on peut remarquer une amélioration de ces propriétés de conduction pour des faibles taux de chargement (2 % wt). La dégradation de ces propriétés pour de plus forts taux de chargement pourrait être reliée à la formation d'agglomérats de taille submicronique voire micronique.

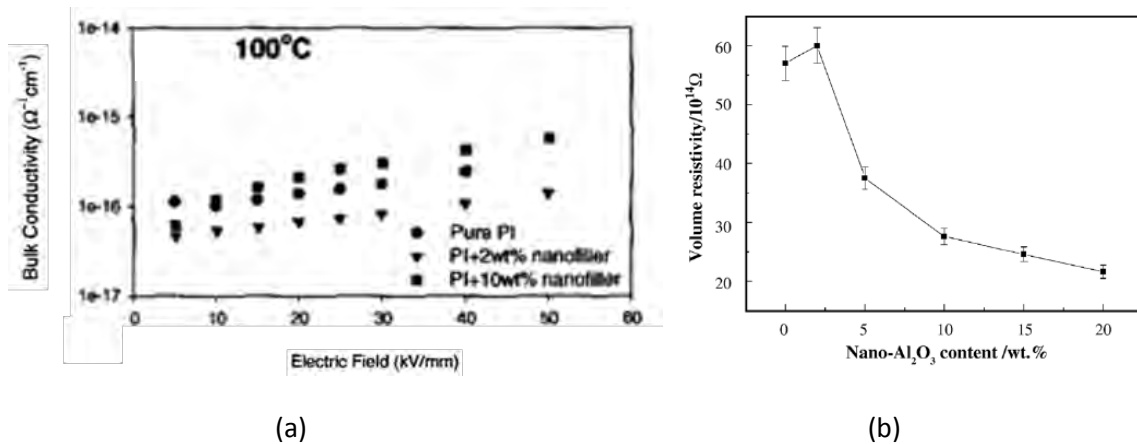


Figure I. 18: Conductivité (a) et résistivité (b) DC d'un PI/SiO₂ (40 nm) et PI/Al₂O₃ (60 nm) en fonction du taux de chargement [Cao 2003, Li 2007].

Dans le cas de la rigidité diélectrique ici encore, l'état de l'art amène à des résultats très contrastés. Plusieurs auteurs ont reporté une détérioration du champ de rupture dans des PI nanocomposites, et rares sont ceux ayant observé une amélioration de celui-ci. Deux exemples illustrant de telles évolutions dans le cas du PI/Al₂O₃ sont présentés sur la Figure I. 19. On peut remarquer qu'une amélioration de quelques dizaines de kV/mm a été obtenue dans les meilleurs cas et celle-ci vraisemblablement serait due à une bonne qualité de dispersion des nanoparticules dans le PI (cf. Figure I. 19 (a)). La présence d'agglomérats, quant à elle, conduit à une forte chute du champ de rupture quand le taux de chargement augmente (cf. Figure I. 19 (b)).

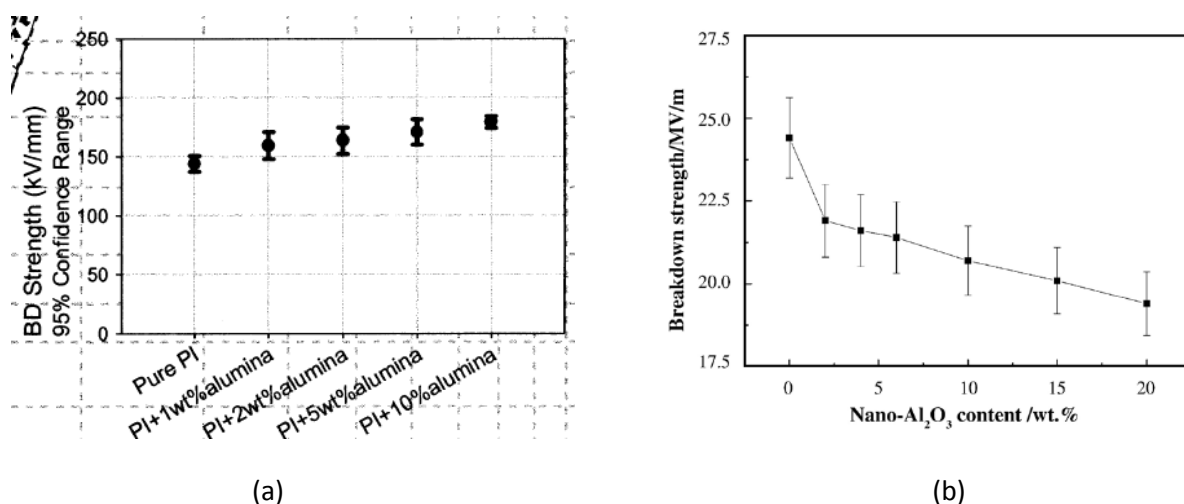


Figure I. 19 : Champ de rupture diélectrique à 25 °C du PI/Al₂O₃ (nano) (a) et du PI/ Al₂O₃ (60 nm) (b), en fonction du taux de chargement [Cao 2004, Li 2007].

Tout ceci met en évidence l'importance de la qualité de la dispersion des nanoparticules au sein de la matrice PI afin de pouvoir obtenir des améliorations des propriétés diélectriques. Cela souligne également les forts liens structures/propriétés dans ces matériaux qui restent malheureusement pratiquement inconnus à ce jour.

Bien que les propriétés diélectriques améliorées des PI nanocomposites semblent prometteuses tant d'un point de vue de la compréhension qu'applicatif, on s'aperçoit à la vue de l'état de l'art qu'elles ont été très peu étudiées à ce jour. Cela pourrait s'expliquer par la grande difficulté à obtenir des matériaux de bonne qualité. Par ailleurs, les propriétés diélectriques à haute température (>150 °C) sont totalement inconnues aujourd'hui.

Dans le paragraphe suivant, on présentera l'état de l'art de la physique des « *nanodiélectriques* » permettant de comprendre quels phénomènes peuvent être à l'origine des changements de propriétés diélectriques des polymères nanocomposites.

I.3.5 Effets nanodiélectriques : influence de la taille et de l'interface

I.3.5.1 Influence de la taille : effet « nano »

Les nanotechnologies sont maintenant un domaine important de la recherche fondamentale. C'est en 1984, que le terme « nanocomposite » a été mentionné pour la première fois [Roy 1984].

Un nanocomposite (NC) peut être défini comme un système composite constitué d'une matrice polymère dans laquelle sont dispersées de façon homogène des particules ayant au moins une dimension spatiale inférieure à 100 nm. Les polymères sont parmi les matériaux les plus communément utilisés pour la fabrication de nanocomposites. Au cours des dernières décennies, les polymères nanocomposites ont suscité un intérêt considérable dans le milieu universitaire et industriel [Mar 1995]. Les propriétés remarquables des NC sont attribuées à la grande surface spécifique développée par rapport au volume par les nanoparticules [Mai 2006]. La réduction de la taille des particules permet d'adapter les propriétés physiques des matériaux composites. Chaque propriété possède une échelle de longueur critique, et si un élément nanométrique est plus petit que l'échelle de longueur critique, le changement de propriété sera très important (cf. Figure I. 20).

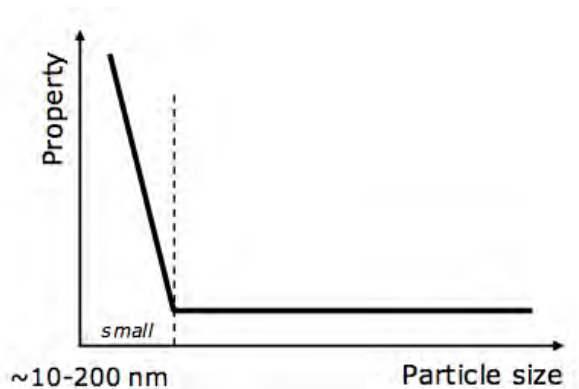


Figure I. 20 : Influence de la taille des particules sur les propriétés du composite. [Koc 2012]

Aujourd'hui, il n'y a aucune explication physique satisfaisante sur l'origine de l'amélioration des propriétés physiques des polymères nanocomposites. Il est généralement admis, cependant, que le large rapport surface-volume des inclusions nanométriques joue un rôle important [Mai 2006, Pis 2007]. Pour une même fraction volumique, les plus petites particules présentent une surface d'interaction avec le polymère beaucoup plus importante que pour des grandes particules [Gre 2008, And 2010, Wou 2009]. On pense actuellement qu'un bon nombre de caractéristiques des nanocomposites est déterminé par les interactions qui se produisent au niveau des interfaces nanoparticules/matrice. La Figure I. 21 illustre la façon dont la zone d'interface devient plus importante quand la taille des particules diminue.

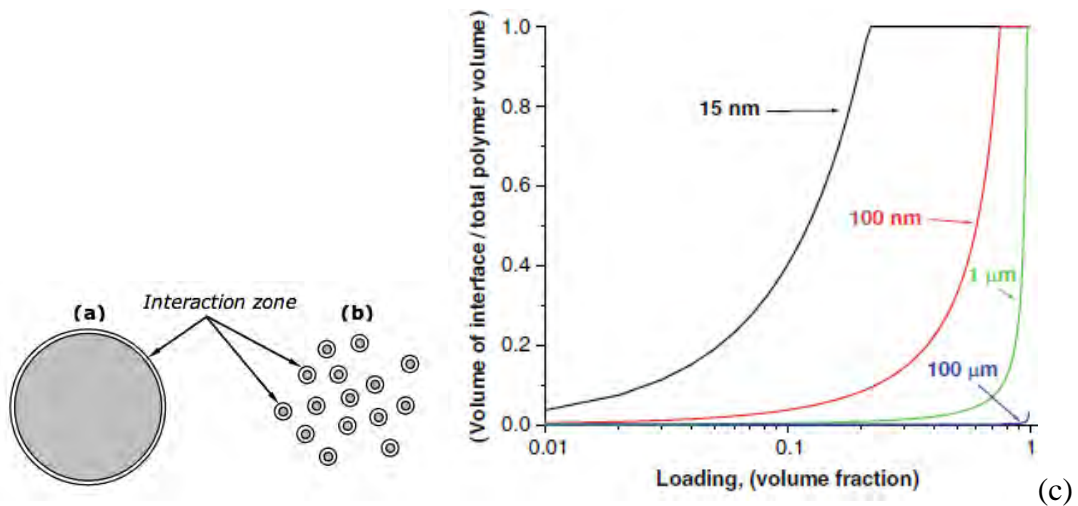


Figure I. 21: Représentation de la zone d'interaction pour une microparticule (a) et des nanoparticules (b) pour une même fraction volumique. Evolution du rapport volume de l'interface/volume total du polymère en fonction du taux de chargement en volume et pour différents diamètres de particules sphériques (c) [Nel 2010].

Les principaux effets du chargement en nanoparticules sur les propriétés macroscopiques peuvent être déjà obtenus pour de faibles concentrations en volume, en raison de la grande surface d'interaction des nanoparticules avec la matrice. En effet, quand la taille des nanoparticules diminue la fraction des atomes en surface de celles-ci en contact avec la matrice polymère va fortement augmenter comme illustré dans le Tableau I. 1.

Tableau I. 1 : Relation entre diamètre d'une particule et sa fraction d'atomes en surface en interaction avec le polymère.

Particle diameter, nm	Number of atoms in a particle	Fraction of surface atoms in a particle, %
20	250.000	10
10	30.000	20
5	4.000	40
2	250	80
1	30	99

A ce jour, plusieurs modèles physiques tentent d'expliquer les effets « *nanodiélectriques* ». Parmi eux, le modèle de Tanaka *et al.* (*multi-core model*) apparaît comme l'un des plus cités (cf. Figure I. 22).

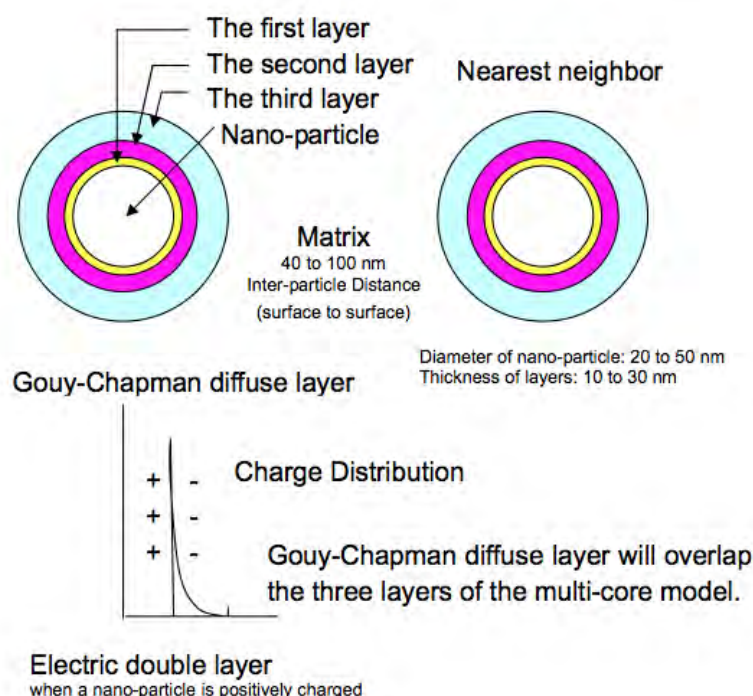


Figure I. 22 : Modèle *multi-core* de l'interface nanoparticule/polymère [Tan 2005].

Dans ce modèle, le cœur de la particule est entouré d'une couche interfaciale de plusieurs dizaines de nanomètres, elle-même constituée de trois couches nanométriques qui décrivent de façon fine ce qui est appelé la *zone d'interaction*. Par ailleurs, la couche diffuse de Gouy-Chapman avec une longueur de Debye de quelques 10 à 100 nm est superposée à la couche interfaciale pouvant causer un effet de champ lointain. Les nanoparticules pourraient alors interagir électriquement les unes avec les autres dans leur voisinage proche grâce à cet effet, ce qui pourrait résulter en un possible effet collaboratif.

I.3.5.2 Influence de la qualité de dispersion

Selon ce qui a été présenté ci-dessus, il apparaît évident que la qualité de dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère et la présence d'agglomérats (taille micronique) joueront un très grand rôle sur le contrôle des propriétés physiques finales

des nanocomposites via le développement de grandes surfaces d'interaction (cf. Figure I. 23).

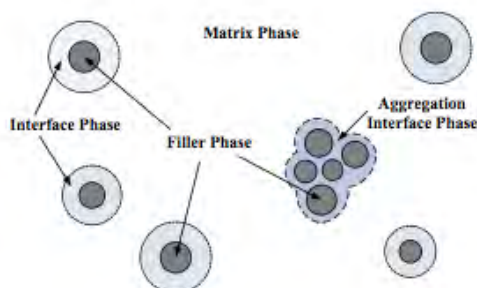


Figure I. 23 : Surface d'interaction de nanoparticules isolées et agrégées [Yan 2012].

On peut alors s'attendre à ce que les effets « nano » sur les propriétés diélectriques puissent être observés lorsque les nanoparticules sont bien désagrégées. Un exemple permettant d'étayer cela dans un époxy/ZnO est présenté sur la Figure I. 24. On peut remarquer que sa résistivité électrique est améliorée quand les nanoparticules de ZnO (20 nm) sont bien dispersées (NEP) par rapport aux cas où elles sont agrégées (NDNEP) ou de taille micronique (2-5 μm) (MEP).

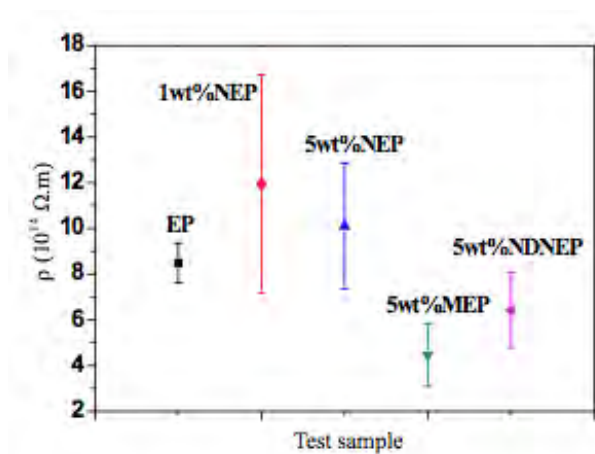


Figure I. 24 : Résistivité électrique de l'époxy/ZnO (20 nm). EP : époxy, NEP : époxy/ZnO bien dispersé, NDNEP : époxy/ZnO agrégé, MEP : époxy/ZnO (2-5 μm). [Yan 2012]

Une façon usuelle de pouvoir supprimer (ou limiter) les phénomènes de réaggrégation des nanoparticules entre elles est d'utiliser des traitements chimiques de surface dits « surfactants ». Ces traitements permettent de créer un potentiel électrostatique à la

surface des nanoparticules leur permettant d'acquérir une stabilité dans un liquide à travers le développement d'une force de répulsion électrostatique. Généralement, ces traitements surfactants s'effectuent par l'intermédiaire de solutions acides ou basiques ajoutées en petite quantité à la solution de dispersion. Ainsi, le contrôle du pH de la solution dans laquelle les nanoparticules sont dispersées permet de pouvoir rejoindre les zones de stabilité électrostatique définies par le potentiel zéta ($\zeta < -30$ mV ou $\zeta > +30$ mV). La Figure I. 25 illustre le principe de désagglomération et stabilisation de nanoparticules en solution via l'utilisation d'un surfactant.

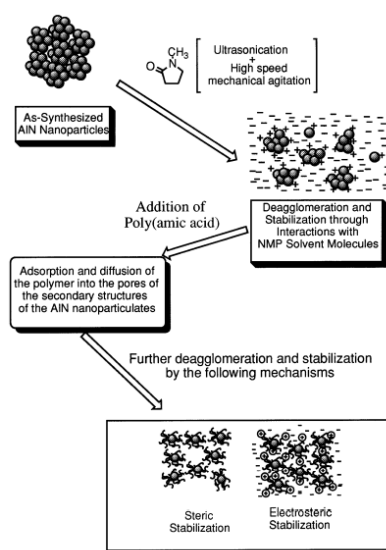


Figure I. 25 : Principe de désagglomération et stabilisation de nanoparticules en solution via l'utilisation d'un surfactant [Che 1997].

I.3.5.3 Effet de la qualité de l'interface

Au-delà de la qualité de la dispersion, la qualité de l'interface nanoparticules/polymère apparaît elle aussi comme fondamentale au développement des effets nanodiélectriques. En effet, il faut arriver à créer le maximum de liens entre les chaînes polymériques et les nanoparticules (cf. Figure I. 26).

Les traitements chimiques de surface des nanoparticules inorganiques jouent un rôle significatif dans l'amélioration du couplage avec le polymère et influent largement sur les propriétés de ces matériaux. Des éléments chimiques, dits « compatibilisateurs » ou « agents de couplage » permettent d'augmenter l'interaction et l'adhérence entre le polymère et les nanoparticules.

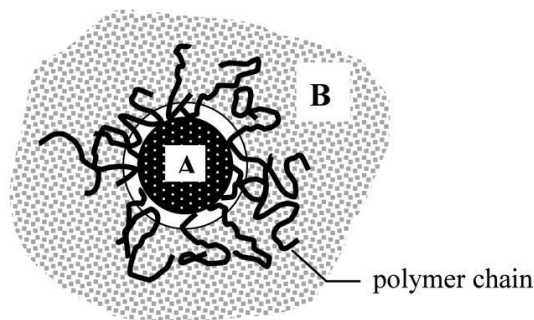


Figure I. 26: Schéma de couplage entre la nanoparticule et les chaînes polymères.

Les matières inorganiques comme l'argile et les oxydes sont généralement hydrophiles, tandis que les polymères sont, quant à eux, généralement hydrophobes. Cette différence dans les fonctionnalités chimiques des matériaux crée une différence au niveau de la tension de surface qui diminue l'affinité, rendant les nanoparticules inorganiques et les polymères incompatibles. Il est nécessaire de réduire la différence de tension de surface entre les deux afin d'obtenir un bon couplage.

Pour résoudre ce problème, le silane est couramment utilisé pour coupler le polymère organique avec les renforts inorganiques. Le silane est un composé chimique à base de silice contenant dans la même molécule deux types de groupements : organique et inorganique. La formule chimique de ce composé est $(RO)_3SiCH_2CH_2-X$, où RO est un groupement alcoxyde comme le méthoxy, l'éthoxy ou l'actoxy et X est un groupement organique fonctionnel comme l'amine, le méthacryloxy ou l'époxy....

La Figure I. 27 présente le mécanisme de couplage servant à relier un matériau organique (polymère) à un autre inorganique (particules).



Figure I. 27 : Mécanisme de couplage entre un matériau organique et un autre inorganique [Xia].

Selon les matériaux organiques utilisés, des solutions de silane appropriées doivent être utilisées pour assurer la bonne adhésion. Le Tableau I. 2 présente différents polymères et les classes de silane associées à utiliser. Il montre en particulier que pour le polyimide (de la même famille que le polyamide-imide) la classe de silane appropriée est l'amine.

Tableau I. 2 : Différents polymères et leur classe de silane respective.

Name	Silane Class
cellulosics	amine
	isocyanate
polyacetal	thiuronium
polyacrylate	methacrylate
	ureido
polyamide (nylon)	amine
	ureido
polyamide-imide	chloromethylaromatic
	amine
polybutylene terephthalate	amine
	isocyanate
polycarbonate	amine
polyetherketone	amine
ethylene-vinyl acetate copolymer	ureido
polyethylene	amine
	vinyl
	styryl
polyphenylene oxide	amine
	aromatic
polyphenylene sulfide	amine
	mercapto
	chloromethylaromatic

Généralement, la quantité en masse de silane à ajouter pour former au moins une couche autour des nanoparticules est calculée selon l'équation suivante:

$$\%w_t(\text{silane}) = \frac{\%w_t(\text{particules}) \times SSA}{WS} \quad (\text{éq I.1})$$

où $\%wt$ (particules) est le pourcentage en masse de particules présentes dans la solution, SSA est la surface spécifique des particules et WS est la surface de mouillage qui est une valeur constante spécifique au silane utilisé (dans notre cas, WS du 3-aminopropyltriéthoxysilane sera de l'ordre de $350 \text{ m}^2/\text{g}$).

La Figure I. 28 montre l'impact de la quantité de silane ajoutée durant le procédé de fabrication d'un époxy/SiO₂ (taille non spécifiée) chargé à 2 %wt sur la rigidité diélectrique. On peut remarquer dans le cas des nanoparticules traitées au silane que le

champ de rupture est décalé vers de plus fortes valeurs par rapport à celui de l'époxy. Par ailleurs, on observe une quantité particulière de silane nécessaire et suffisante à l'obtention d'un champ de rupture maximal.

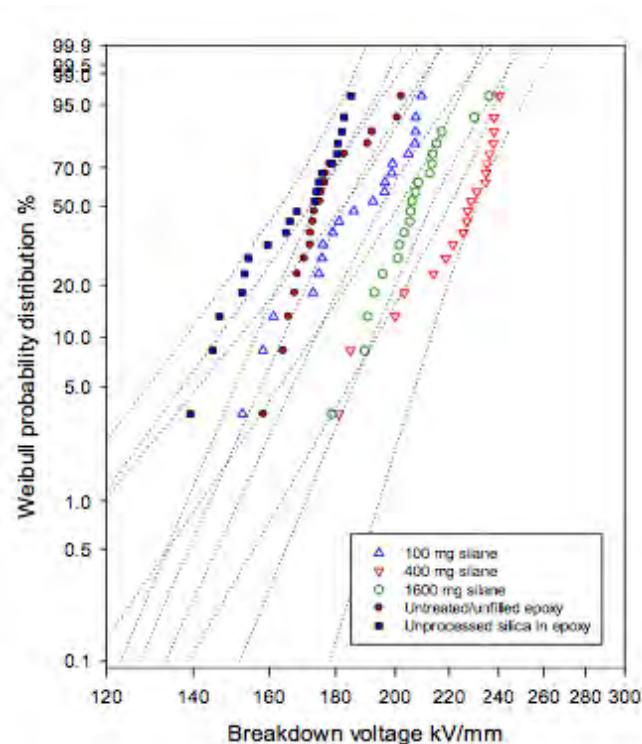


Figure I. 28 : Impact de la quantité de silane ajouté dans l'époxy chargé avec 2 % wt de nanoparticules de silice sur la rigidité diélectrique [Vau 2013].

I.4 Motivations pour l'étude du PI chargé et choix des nanoparticules

Nous avons pu montrer dans ce chapitre que le PI présente des propriétés, notamment les propriétés électriques, faisant de ce matériau un bon candidat pour l'isolation en électronique de puissance. De plus, cependant, ces propriétés évoluent en fonction de la température avec en particulier une dégradation des propriétés diélectriques, de la conductivité électrique et du champ de rupture.

D'après l'étude bibliographique réalisée dans ce chapitre, on a pu constater qu'une amélioration conséquente des propriétés électriques peut être obtenue, notamment quand ces matériaux sont chargés avec des nanoparticules isolantes électriques et correctement dispersées.

Par ailleurs, pour des applications technologiques, il peut s'avérer parfois utile (voire très important) de pouvoir augmenter également la conductivité thermique des matériaux

isolants afin qu'ils participent à une meilleure évacuation de la chaleur. Par conséquent, cela focalise l'intérêt sur les types de nanoparticules à la fois isolantes électriques mais également conductrices thermiques. Le Tableau I. 3 présente les conductivités thermique et électrique et la constante diélectrique des matériaux céramiques mesurées à l'échelle macroscopique à 25 °C.

Tableau I. 3 : Conductivités thermique et électrique et constante diélectrique des matériaux céramiques à l'échelle macroscopique à 25 °C.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	BN	SiC	AlN	C		
							graphite	diamant	nanotubes
λ_{th} (W/mK)	1,4	12	18	30	120	180	119-165	895-2300	600-3000
σ_{DC} (S/cm)	<10 ⁻¹⁸	10 ⁻¹³ 10 ⁻¹⁸	<10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁴	10 ⁻² 10 ⁻⁶	10 ⁻¹³	10 ³	10 ⁻⁸ - 10 ⁻¹²	10 ⁴ - 10 ⁷
ϵ_r	3,9	86-173	10,6	4,3	10	8,6	-	5,5-10	-

Parmi eux, on remarque que les matériaux possédant à la fois une conductivité thermique élevée ainsi qu'une conductivité électrique faible sont l'alumine (Al₂O₃), le nitrure de bore (BN) et le nitrure d'aluminium (AlN). Afin de converger vers un choix de nanoparticules pour cette étude, nous nous sommes basés sur un compromis entre les propriétés thermiques et électriques. Dans ce cas, le BN apparaît comme le matériau présentant à la fois une conductivité thermique élevée (λ_{th} = 30 W/m.K) ainsi qu'une conductivité électrique faible (σ_{DC} = 10⁻¹⁴ S/cm). En outre, des trois matériaux, le BN présente la plus faible constante diélectrique (ϵ_r = 4,3) ce qui devrait permettre de minimiser les phénomènes de polarisation électrique liés à ces particules favorisant souvent des pertes diélectriques plus importantes. Finalement, d'un point de vue économique, le BN présente un avantage au niveau de son coût par rapport à l'AlN (environ 1 €/g pour le BN contre 2 €/g pour l'AlN pour des nanoparticules de 40 nm).

I.5 Conclusion

Ce chapitre a présenté les nouveaux besoins en matériaux isolants thermostables nécessaires au fonctionnement de systèmes de l'électronique de puissance dans des applications à températures $>200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Parmi ceux-ci, les PI présentent l'avantage d'une bonne stabilité thermique ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$ à long terme) mais ont l'inconvénient de perdre leurs propriétés mécaniques et électriques à ces températures.

Une voie novatrice pouvant permettre de renforcer ces propriétés physiques à haute température pourrait venir de l'introduction de nanoparticules inorganiques au sein de la matrice PI. En effet, à l'analyse de l'état de l'art, cette approche semble prometteuse du moins d'après la théorie des effets « nano diélectriques » et des premiers résultats expérimentaux. De plus, ces nouveaux matériaux présenteraient l'avantage de pouvoir être déposés de la même façon que les PI standards.

Cependant, du point de vue des propriétés diélectriques, les premiers résultats reportés depuis 2003, principalement à la température ambiante, semblent montrer la grande difficulté de dispersion des nanoparticules dans le PI et les effets considérablement négatifs qu'elle induit. De plus, un soin particulier de la qualité de l'interface nanoparticules/polymère semble primordial pour révéler des effets nanodiélectriques.

Finalement, le choix de l'étude d'un PI chargé avec des nanoparticules de BN a été retenu car il présenterait le double avantage de pouvoir renforcer les propriétés d'isolation électrique du PI, tout en améliorant les propriétés de conduction thermique.

Dans la suite de cette étude, nous présenterons l'impact d'un nanochargement en BN sur les propriétés électriques et de conduction thermique du PI. Seront particulièrement étudiés les effets du taux de chargement ainsi que la taille des nanoparticules de BN.

Avant cela, le chapitre suivant va présenter le procédé retenu pour l'élaboration des PI/BN ainsi que les structures de test et techniques de mesures expérimentales qui seront utilisées.

Chapitre II : Fabrication des nanocomposites, structures de tests et techniques de mesure

Ce chapitre présente les étapes de fabrication des nanocomposites polyimide/nitrure de bore (PI/BN) ainsi que l'éventail des techniques de caractérisation expérimentale des matériaux développés au cours de cette thèse. Dans le procédé général de mise en œuvre, certaines étapes et de nombreux paramètres ont été introduits et/ou modifiés afin d'optimiser la dispersion des nanoparticules dans la matrice polyimide. Les moyens utilisés pour visualiser la qualité de la dispersion des nanoparticules dans les films nanocomposites sont entre autres : la microscopie électronique à balayage et en transmission. De plus, plusieurs techniques permettant de caractériser thermiquement les nanoparticules et les films nanocomposites ont été utilisées pour qualifier leur qualité. Finalement, les propriétés électriques et diélectriques des films de PI/BN ont été étudiées à travers des mesures de courant transitoire et de conduction, des mesures de spectroscopie et de rigidité diélectrique. Les structures de test associées à chaque technique sont également présentées.

II.1 Elaboration des films nanocomposites PI/BN

II.1.1 Présentation des matériaux

Avant d'entrer dans les détails de la préparation des films, on abordera les différents matériaux utilisés ainsi que leurs propriétés données par les fabricants.

II.1.1.1 *Le polyimide*

Le polyimide (PI) utilisé est formé d'un biphenyl dianhydride et d'un *p*-phenylenediamine (BPDA-PDA). Il est synthétisé en deux étapes comme présenté au Chapitre I. Ces précurseurs sont dissouts dans un solvant, le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), pour former une solution liquide d'acide polyamique (PAA). Ce PI est non photosensible.

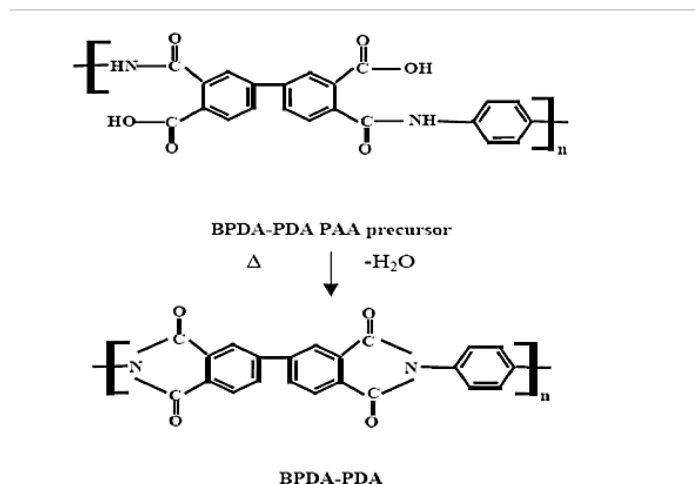


Figure II.1: Schéma de conversion du PAA en PI. [Mec 2001]

Les dépôts des films à partir du PAA se réalisent par centrifugation (spin-coating). L'épaisseur finale des films de PI est contrôlée en jouant sur la vitesse de la tournette et ma durée de l'étalement. La Figure II.1 présente la réaction d'imidisation transformant le PAA (liquide) en PI BPDA-PDA (solide). Les dépôts sont dans un premier temps solidifiés consécutivement à un recuit à 100 °C / 1 min et 175 °C / 3 min sur une plaque chauffante sous air, suivi d'un dernier recuit afin d'évaporer la totalité du solvant (ébullition à 220 °C) et d'achever la réaction d'imidisation du PI. Ce dernier recuit se réalise via un cycle à haute température à 200 °C / 20 min puis à 400 °C / 1 h dans un four (SPX Blue M Electric) présenté en Figure II.3 (a) régulé sous N₂ et à refroidissement contrôlé (-4°C/min).

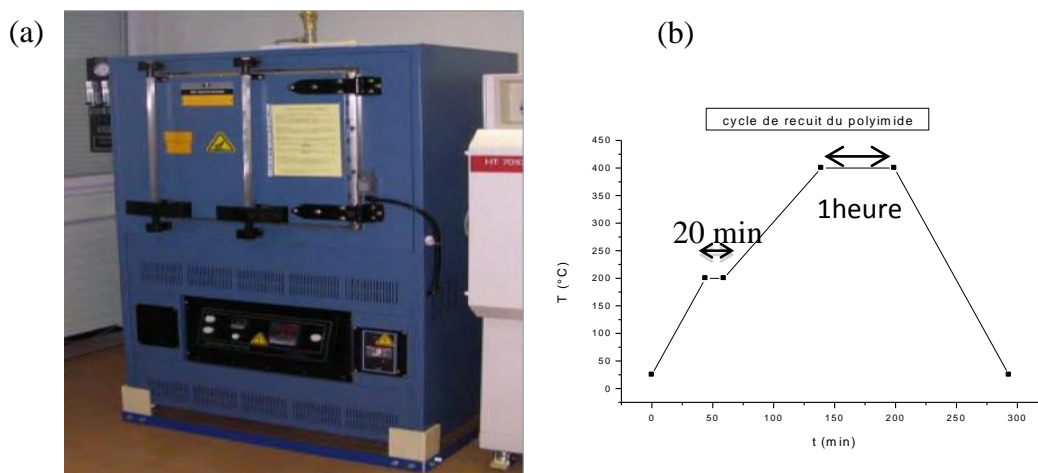


Figure II.2: Four Blue-M (a) et cycle de recuit pour finaliser la réaction d'imidisation des films PI nanocomposites(b).

Ce cycle de recuit (présenté en Figure II.3 (b)) a été optimisé dans le passé par Diahm *et al.* afin d'obtenir les meilleures propriétés diélectriques à haute température pour ce matériau [Dia 2011c].

Les propriétés physiques du PI BPDA-PDA données par le fabricant sont illustrées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1: Propriétés physiques du polyimide BPDA/PDA.

Densité (g/cm ³)	1,48
Absorption d'humidité (%)	0,5
Température de transition vitreuse (°C)	360
Température de décomposition (°C)	620
CTE (ppm/°C)	3
Constante diélectrique à 1 kHz	2,9
Champ de rupture (MV/cm)	>2
Résistivité volumique (Ω.cm)	>10 ¹⁶
Viscosité (Poises)	135

II.1.1.2 Les nanoparticules de nitrure de bore

Quatre différents lots de nanoparticules de nitrure de bore (BN) ont été utilisés durant ce travail de thèse. Les nanoparticules notées BN-1, BN-2 et BN-4 ont été approvisionnées commercialement alors que les nanoparticules BN-3 ont été synthétisées au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) à Lyon en collaboration avec le Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS) à Limoges [Sal 2009]. Les différentes caractéristiques données par les fournisseurs sont reportées dans le Tableau II.2.

Les propriétés issues des différentes sources restent relativement peu exhaustives. Ces propriétés ainsi que d'autres ont été vérifiées et/ou mesurées et complétées pour chacune de ces nanoparticules. Un autre tableau présentant les différentes propriétés mesurées dans les mêmes conditions sera donné au Chapitre 3.

Tableau II.2: Caractéristiques des différents lots de nanoparticules de BN utilisés.

	BN-1	BN-2	BN-3	BN-4
Masse volumique (g/cm³)	—	—	1,95	1,95
Diamètre moyen (nm)	75	NA	90	<40
Pureté (%)	>99,8	>99	>99	99,1
Technique de fabrication	—	—	Spray Pyrolyse	Arc plasma
Source	commerce	commerce	laboratoire	commerce

II.1.2 Procédé de fabrication des films nanocomposites

Les nanocomposites PI/BN ont été préparés en suivant un procédé en 5 étapes résumé sur la Figure II.4. Ce procédé a été optimisé en suivant la qualité de dispersion des nanoparticules ainsi que les propriétés diélectriques des films (cf. Chapitre 3). Ce procédé, basé sur le schéma général du blindage direct à partir d'une solution liquide, consiste lors d'une 1^{ère} étape à mélanger mécaniquement les nanoparticules de BN (0,15-2,25 g) pendant 1 h dans la solution de PAA (15 g). La 2^{ème} étape consiste à bien disperser les nanoparticules dans la matrice PAA ainsi qu'à casser les agglomérats en utilisant une sonde à ultrasons de forte puissance (sonificateur analogique 750 W). Les paramètres utilisés durant cette étape de sonification sont les suivants : amplitude de 300 W (40% de 750 W), durée de 1 h avec un cycle d'exposition carré (2s ON et 12s OFF), température de la solution de 70 °C. La 3^{ème} étape consiste à se débarrasser des agrégats résiduels à l'aide d'une décantation par centrifugation. Pour cette étape, une microcentrifugeuse (Pico 21) a été utilisée. Les solutions PAA/BN, pour les différents taux de chargement, ont été placées dans des tubes (3 ml) puis soumises à une force centrifuge de 21 000 G (~14 400 tr/min) pendant 25 minutes. Uniquement le surnageant des solutions dans les tubes (soit 1 ml) a été utilisé pour le dépôt du matériau. La 4^{ème} étape consiste à déposer la solution de PAA/BN (soniquée puis centrifugée) à la tournette sur un substrat (acier inoxydable, silicium ou lame de verre) à une vitesse comprise entre 2000 et 4000 tr/min selon l'épaisseur désirée pendant 30 secondes. Un promoteur d'adhérence est préalablement déposé sur le substrat avant le dépôt pour favoriser l'adhésion des films nanocomposites. Les dépôts sont solidifiés puis imidisés comme décrit au paragraphe II.1.1. Des étapes de dépôt en multicouches permettent

d'augmenter l'épaisseur des films ainsi que leur masse. Les films obtenus ont des épaisseurs comprises entre 3 et 5 μm en monocouche.

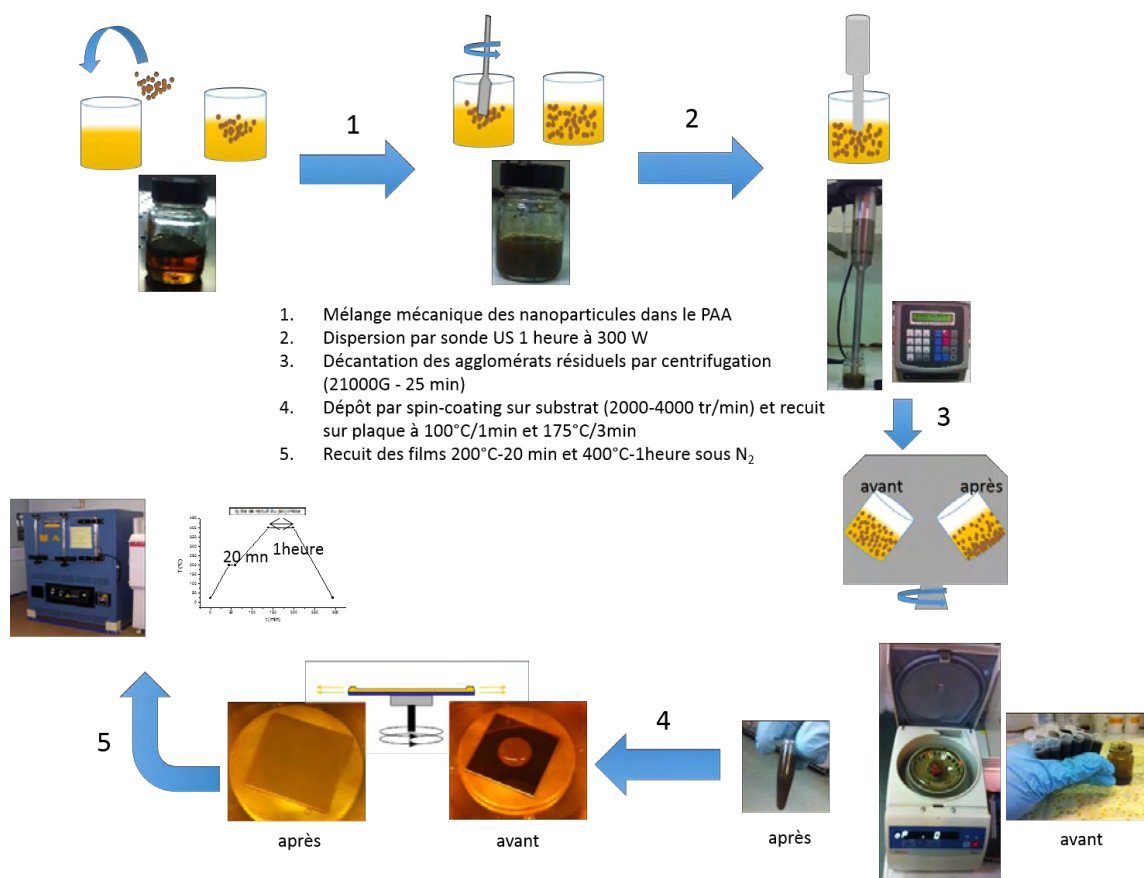


Figure II.4: Schéma général des différentes étapes de préparation des films nanocomposites

La Figure II.5 présente le dépôt de la résine chargée PAA/BN sur le substrat métallique en acier inoxydable (SS : *stainless steel*) et le résultat de l'étalement à une vitesse entre 2000 et 4000 tr/min pendant 30 secondes.

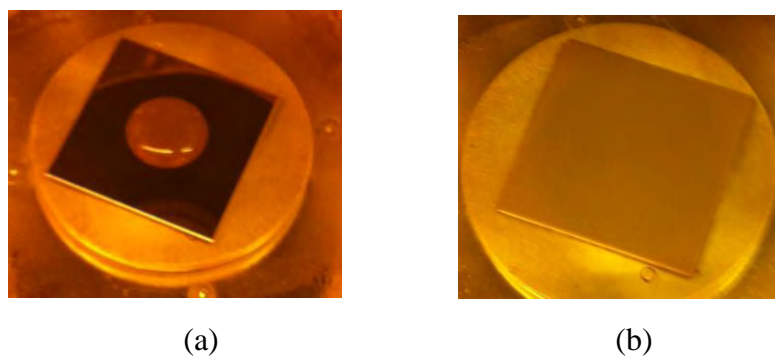


Figure II.5: Etapes de dépôt du nanocomposite: (a) dépôt de la résine, (b) étalement à 3500 tr/min pendant 30 secondes pour un PAA/BN-4 (10 wt%).

II.1.3 Structures de test pour les mesures électriques

Les mesures électriques ont été effectuées à l'aide de structures capacitives de type métal-isolant-métal (MIM). Pour achever la fabrication des structures MIM, une contre-métallisation d'or (Au) de 150 nm est déposée par évaporation sous vide secondaire (10^{-6} Torr) sur toute la surface des films nanocomposites après le recuit. Une étape de gravure humide à travers un masque de résine réalisé par photolithographie permet alors de définir la géométrie des électrodes supérieures. Deux diamètres d'électrodes circulaires ont été réalisés : 0,6 mm pour les mesures de claquage et de courant de conduction et 5 mm pour les mesures de spectroscopie diélectrique. La Figure II.6 présente les structures capacitives or/PI/acier inoxydable (Au/PI/SS) utilisées pour les tests électriques (face supérieure et vue en coupe).

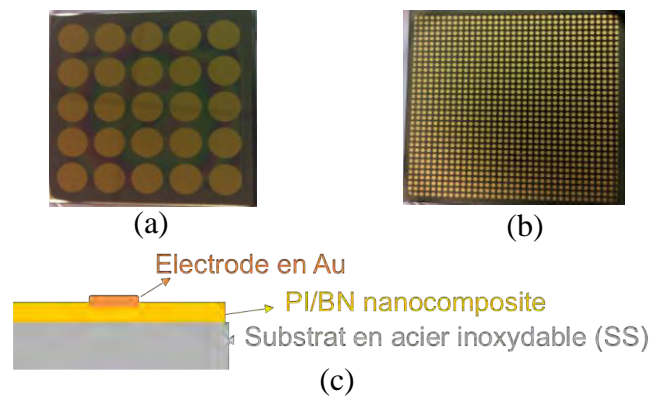


Figure II.6: Face supérieure des échantillons préparés avec des électrodes de 5 mm (a) et de 0,6 mm (b) de diamètre et vue en coupe (c).

II.1.4 Structure de test pour les mesures de conductivité thermique

Les mesures de conductivité thermique ont été réalisées grâce à une résistance en or déposée par évaporation à la surface des films PI nanocomposites. Cette résistance, jouant le rôle de capteur de température, a une valeur proche de 20Ω . La Figure II.7 présente le masque avec les dimensions du capteur résistif, ainsi qu'un échantillon vu de dessus où la prise de contact avec les fils de connexion se fait avec de la laque d'argent.

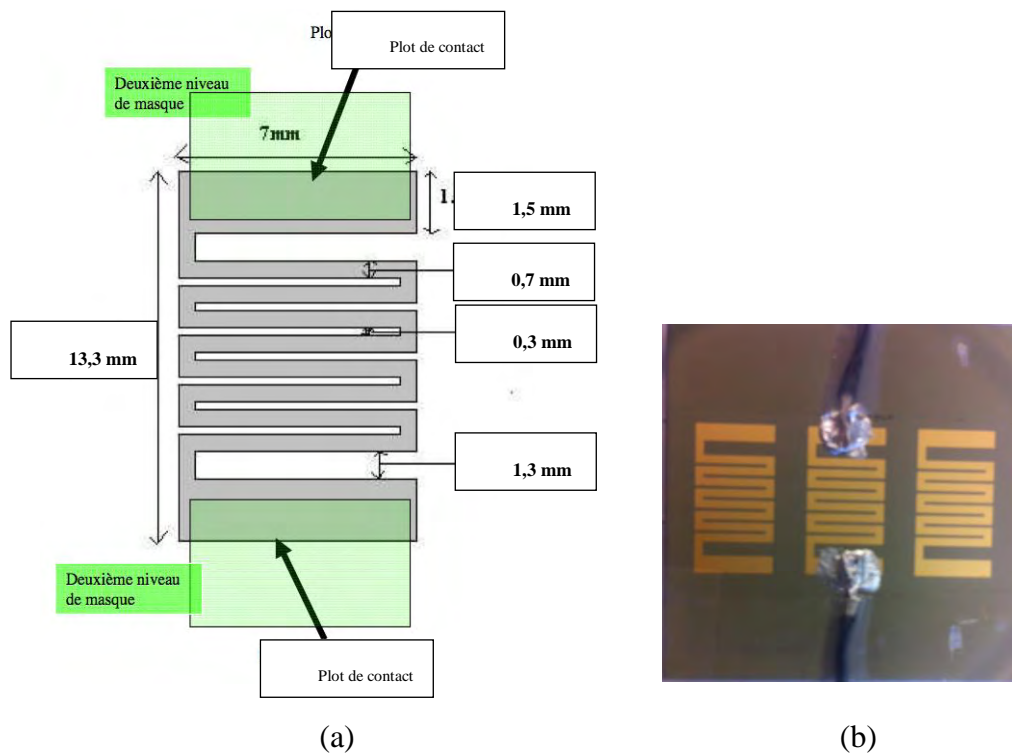


Figure II.7: Masque servant à la préparation du capteur thermique (a) et échantillon connecté avec de la laque d'argent aux fils de mesure (b).

II.2.1 Analyses physico-chimiques

II.2.1.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau infrarouge incident est voisine de la longueur d'onde de vibration d'une molécule au sein du matériau, on détectera une diminution de l'intensité du faisceau réfléchi ou transmis. Généralement, le domaine infrarouge (moyen infrarouge) situé entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration de la majorité des molécules organiques et inorganiques. La Figure II.8 présente le principe d'un spectromètre FTIR.

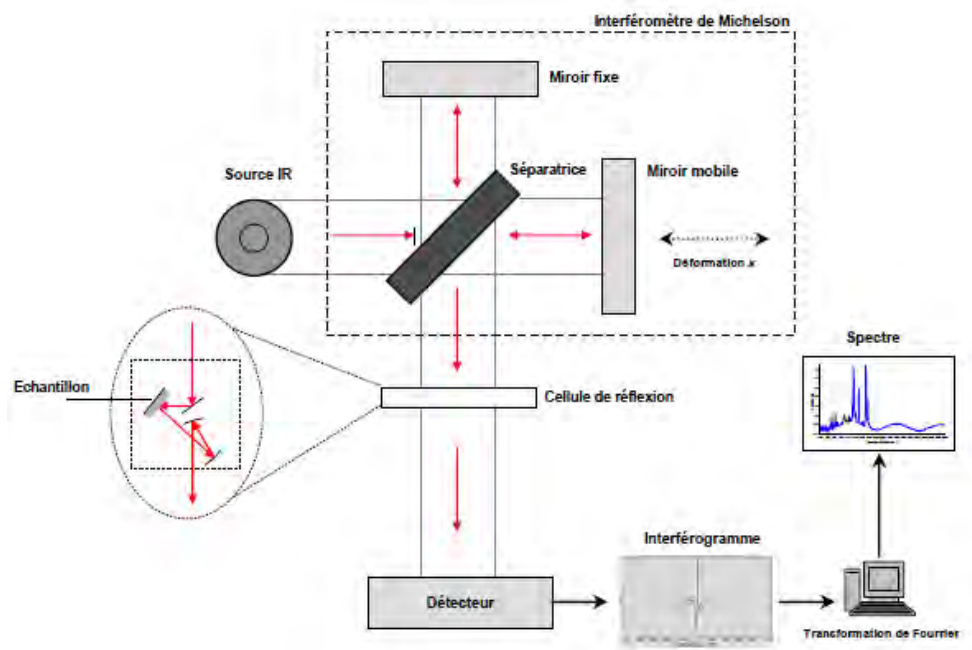


Figure II.8: Schéma de principe d'un spectromètre FTIR. [Dal 2000, Mar 2003]

Dans notre travail, un spectromètre FTIR Bruker Vertex 70 a été utilisé, en mode transmission pour la caractérisation des films PI nanocomposites afin d'identifier l'absorption d'humidité dans ces derniers. Pour la caractérisation des nanoparticules de BN, un second spectromètre Perkin 1760 disponible au Laboratoire de Génie Chimique (LGC) de Toulouse a été utilisé. Celui-ci, muni d'une cellule de compression diamant, est idéal pour l'étude des échantillons solides de très faible dimension. Les mesures sur les nanoparticules ont été réalisées pour identifier l'adsorption d'humidité et les différentes phases cristallines. Les mesures ont été effectuées dans la région spectrale située entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} en moyennant sur 20 mesures.

II.2.1.2 Diffraction de rayons X (DRX)

La structure cristalline à 25 °C a été étudiée par l'analyse de la diffraction de rayons X bombardés sur l'échantillon en incidence rasante, permettant d'explorer la morphologie cristalline à différents niveaux d'organisation hiérarchique par l'étude de la structure du matériau sur différentes échelles allant de quelques centaines de nanomètres jusqu'à l'Angström. La méthode consiste à mesurer l'intensité des rayons X diffusés par le matériau selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux.

Lorsque le matériau présente une structure atomique ordonnée l'intensité détectée présente des maxima dans certaines directions: on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ ("deux-thêta") du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le «diffractogramme». De ce diffractogramme on peut extraire la distance interréticulaire « d » (i.e. la plus courte distance entre deux plans cristallographiques définis par leurs indices de Miller {hkl}), donnée par la relation de Bragg : $2d\sin\theta = k\lambda$, où λ est la longueur d'onde du rayon X incident, k est un nombre entier (ordre de diffraction) et θ l'angle du pic (°).

Dans notre étude, les caractérisations par DRX en incidence rasante ont été réalisées sur les nanoparticules ($\approx 1\text{g}$), au Centre Inter-universitaire de Recherche d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) de Toulouse avec un diffractomètre D4 ENDEAVOR.

II.2.1.3 Masse volumique par pycnométrie He

Pour la détermination des taux de chargement massique et volumique en BN dans la matrice PI, la pycnométrie à hélium (Micromeritics « Accupyc 1330 »), disponible au LMI à Lyon, a été utilisée. La pycnométrie He permet de mesurer la masse volumique d'un matériau en plusieurs étapes. L'échantillon à analyser est d'abord introduit dans la cellule du pycnomètre. Un gaz (hélium) est confiné à une pression P_1 dans une cellule témoin (ou de référence) de volume connu V_c . Il est ensuite libéré dans le volume de détente V_2 contenant l'échantillon où l'on obtient une pression P_2 . Le volume V_e de l'échantillon de masse connue (M) est déterminé selon la loi de Mariotte :

$$(P_1 - P_a)V_c = (P_2 - P_a)V_2 \quad (\text{éq II.1})$$

et sachant que $V_2 = V_c - V_e$, où P_a est la pression atmosphérique (Pa). La masse volumique réelle ρ (g/cm^3) peut alors être déduite : $\rho = M/V_e$.

Des calibrations ont été effectuées avant chaque mesure. Pour les mesures, étant donné la faible masse de films mise à disposition, une cellule de $0,1 \text{ cm}^3$ a été utilisée. Une moyenne sur 10 mesures a été faite pour chaque échantillon. La précision est de l'ordre de $\pm 0,005 \text{ g/cm}^3$. Les mesures ont été réalisées sur les poudres et les films.

Une fois la masse volumique du nanocomposite PI/BN mesurée, nous pouvons remonter à la concentration massique de nanoparticules de BN (%wt) contenue dans les films en utilisant la relation suivante:

$$\rho_{PI/BN} = \%wt_{BN} \times \rho_{BN} + \%wt_{PI} \times \rho_{PI} \quad (\text{éq II.2})$$

avec $\%wt_{PI} = 100 - \%wt_{BN}$.

De même, la concentration volumique (%vol) de BN sera déduite de la concentration massique à travers la relation suivante:

$$\%Vol_{BN} = \frac{\frac{\%wt_{BN}}{\rho_{BN}}}{\frac{\%wt_{BN}}{\rho_{BN}} + \frac{\%wt_{PI}}{\rho_{PI}}} \quad (\text{éq II.3})$$

II.2.1.4 Potentiel zéta

Le potentiel zéta (ζ) est la mesure de l'intensité de la répulsion ou de l'attraction électrostatique ou électrique entre particules. C'est l'un des paramètres fondamentaux connus pour étudier la stabilité des particules dans une solution.

Le principe de cette mesure repose sur la mobilité électrophorétique de particules chargées en suspension dans un réservoir électrolytique. L'application d'un champ électrique entraîne les particules chargées vers l'électrode de charge opposée : c'est le phénomène d'électrophorèse. La Figure II.9 présente le principe de mesure du potentiel zéta.

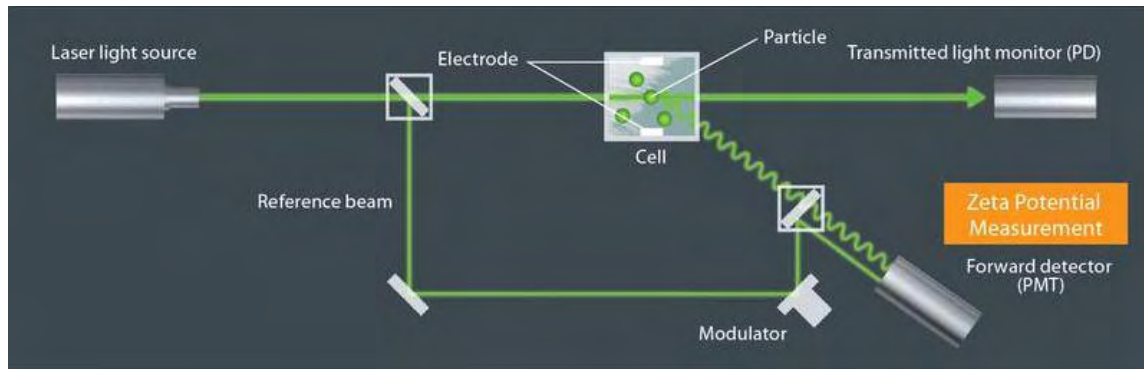


Figure II.9 : Principe de mesure du potentiel zéta [Horiba].

La mobilité u (mesurée) des particules se définit comme le rapport entre la vitesse de ces particules v et le champ électrique E appliqué : $u = v/E$. La mobilité électrophorétique permet d'accéder à la valeur du potentiel zéta (ζ), selon la relation de Henry :

$$u = 2\varepsilon\varepsilon_0\zeta f(\kappa a)/\eta \quad (\text{éq II.4})$$

où η est la viscosité du liquide (135 Poises pour le PAA à 25°C), ε est la constante diélectrique du liquide ($\varepsilon=3$), ε_0 est la permittivité de l'air, κ^{-1} est la longueur de Debye et a est le rayon de la particule assimilée à une sphère.

Le facteur $f(\kappa a)$ dépend de la forme de la particule. Dans le cas d'une particule sphérique, et si κa est très supérieur à 1, la relation se simplifie selon l'équation de Smoluchowski, où $f(\kappa a) = 3/2$:

$$u = 3\varepsilon\varepsilon_0\zeta/\eta \quad (\text{éq II.5})$$

Cette relation simple permet, à partir des mobilités électrophorétiques, d'accéder au potentiel zéta (ζ) lorsque le champ électrique appliqué est connu.

Deux valeurs de ζ séparent les solutions stables de celles qui sont instables. Ces valeurs se situent à ± 30 mV. Si les valeurs de ζ obtenues sont au-dessus de +30 mV ou en-dessous de -30 mV, cela indique que la solution contenant les nanoparticules est stable. Le pH de la solution est un facteur important influant sur son potentiel.

Les mesures ont été réalisées à l'aide du « Zetasizer NanoZS90 » de la fédération FERMAT de Toulouse. Deux essais différents ont été réalisés. Pour le premier, une masse de 0,1 g de nanoparticules a été dispersée aux ultrasons dans 10 ml d'éthanol. Pour le second, une masse de 0,1 g de nanoparticules a été dispersée dans 15 g de PAA. La résolution de cet appareil est de $\pm 0,1$ mV. De plus, l'effet du pH a été étudié.

II.2.1.5 Surface spécifique par BET

Les mesures de surface spécifique (S.S.A) des nanoparticules ont été réalisées sur les nanoparticules BN-1, BN-2 et BN-4 par la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) 1 point (physisorption de gaz) à l'aide d'un appareil d'adsorption/désorption de gaz « Flowsorb II 2300 (Micromeritics) » au CIRIMAT de Toulouse. Le principe de cette méthode est de mesurer, via un détecteur, la surface correspondant au volume d'une monocouche de gaz désorbée à la surface des nanoparticules grâce aux forces de Van der Waals. Il est possible de remonter à la surface spécifique en utilisant l'équation suivante :

$$S.S.A \left(\frac{m^2}{g}\right) = \frac{S}{m} \quad (\text{éq II.6})$$

où S est la surface qui correspond au volume de gaz adsorbé à la surface des nanoparticules et m est la masse des nanoparticules après dégazage. Le gaz utilisé est de l'hélium avec 30% d'azote. Avant de lancer les mesures, les nanoparticules ont été séchées 2 h à 90 °C et 1 h à 250 °C et un étalonnage sur des tubes vides a été réalisé. L'erreur sur la mesure est de 0,5 %.

II.2.2 Caractérisations morphologiques

Pour visualiser l'état de dispersion des nanoparticules dans les films obtenus, ainsi que leur qualité, différents outils de microscopie électronique et granulométrie ont été utilisés.

II.2.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy*) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

Les images MEB ont été réalisées avec un microscope JEOL JSM 6700F pour différents grossissements afin de visualiser la surface des films et leur qualité, ceux-ci étant déposés sur des substrats de silicium découpés suivant une taille de 5×5 mm² puis collés sur des supports métalliques en utilisant de la laque d'argent. Les échantillons sont ensuite métallisés avec du platine (1-2 nm d'épaisseur) pour rendre la surface conductrice.

II.2.2.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

Le principe du microscope électronique en transmission (MET ou TEM pour *Transmission Electron Microscopy*) est le suivant : une gerbe d'électrons est condensée sur une partie de l'échantillon (de l'ordre de quelques nanomètres au dixième de

millimètre). Une lentille magnétique permet de former une image de l'objet avec les électrons qui interagissent fortement avec la matière traversée. L'échantillon doit être très mince de l'ordre de 10 à 100 nm. Les électrons sont repris par un jeu de lentilles formant une image agrandie de l'objet. On y associe souvent un analyseur chimique EDX (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy). Cet analyseur permet de déterminer les atomes constituant la zone analysée.

Les mesures ont été réalisées en utilisant un TEM Jeol JEM 1400:120kV et un TEM Jeol JEM 2100F:200kV avec différents grossissements. Les échantillons ont été préparés par microtomie par le Centre de Microscopie Electronique Appliquée à la Biologie (CMEAB) de Toulouse. Les films sont d'abord décollés des substrats Si puis enrobés avec un polymère transparent à l'analyse TEM sur une grille qui sera utilisée comme support pour le film et adaptée au support du TEM. Les films enrobés sont enfin découpés avec une lame diamantée pour obtenir une épaisseur du nanocomposite de l'ordre de 100 nm.

II.2.2.3 Granulométrie laser

La diffraction laser mesure les distributions granulométriques des particules en mesurant la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées dans une solution (Figure II.10). Les grosses particules diffusent la lumière à de petits angles par rapport au faisceau laser (He-Ne) et les petites particules diffusent la lumière à des angles supérieurs (Figure II.10). Les données relatives à l'intensité diffusée en fonction de l'angle sont analysées pour calculer la taille des particules qui ont créé l'image de diffraction et ceci grâce à la théorie de Mie. La taille des particules est représentée par le diamètre de la sphère équivalente au volume de la particule réelle.

Dans notre cas, les différentes nanoparticules de BN (0,1 g) ont été dispersées dans 10 ml d'éthanol pendant 10 minutes dans un bain à ultrasons à une puissance de 750 W. L'appareil de mesure utilisé est un granulomètre laser « Zetasizer NanoZS90 ». Les mesures ont été réalisées au Laboratoire de Génie Chimique (LGC). La longueur d'onde du laser utilisé est de 633 nm. L'indice de réfraction du BN et de l'éthanol utilisé pour réaliser ces mesures est de 2 et de 1,4 respectivement. L'appareil détecte les particules entre 0,3 nm et 5 μ m avec une incertitude de +/- 2%.

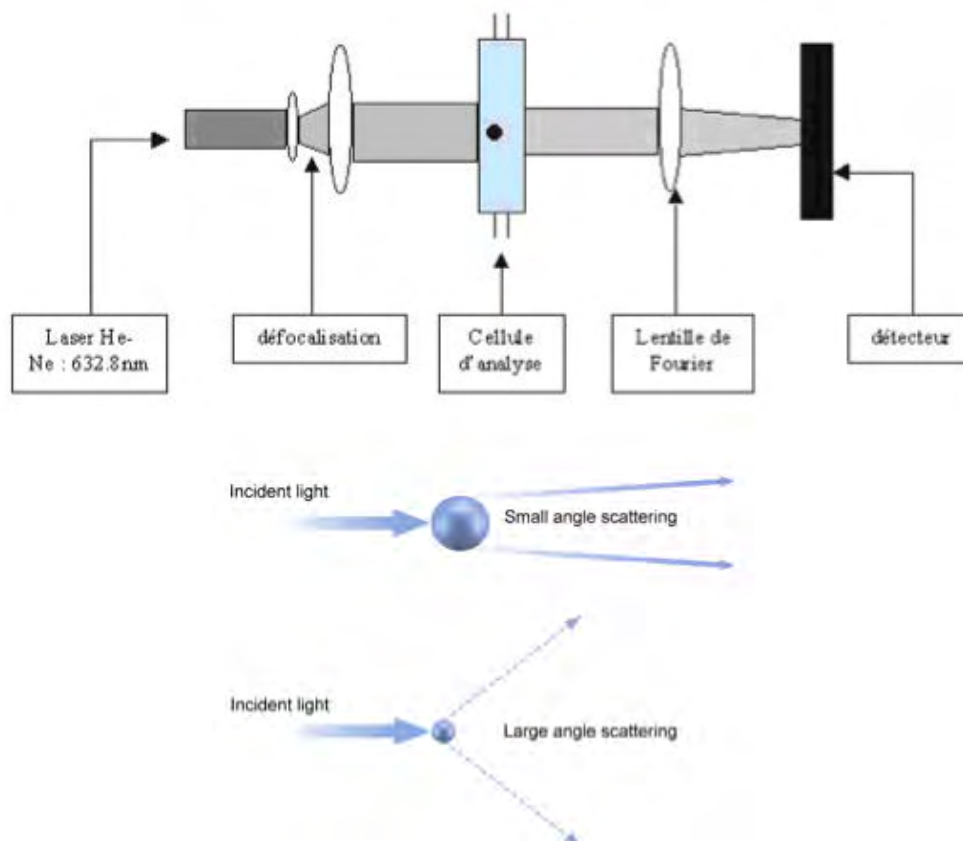


Figure II.10: Principe de mesure de la distribution de taille de particules par granulométrie laser [Malver].

II.2.3 Caractérisations thermiques

II.2.3.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC : *Differential Scanning Calorimetry*) est une technique largement employée pour étudier les températures et les flux de chaleur associés aux transitions d'un matériau en fonction du temps ou de la température sous atmosphère contrôlée. Les mesures donnent des informations qualitatives et quantitatives à propos des changements physiques et chimiques à partir des processus endothermiques, exothermiques ou des changements de la capacité calorifique.

La Figure II.11 présente le schéma de principe de la DSC. Le système est constitué de deux récipients.

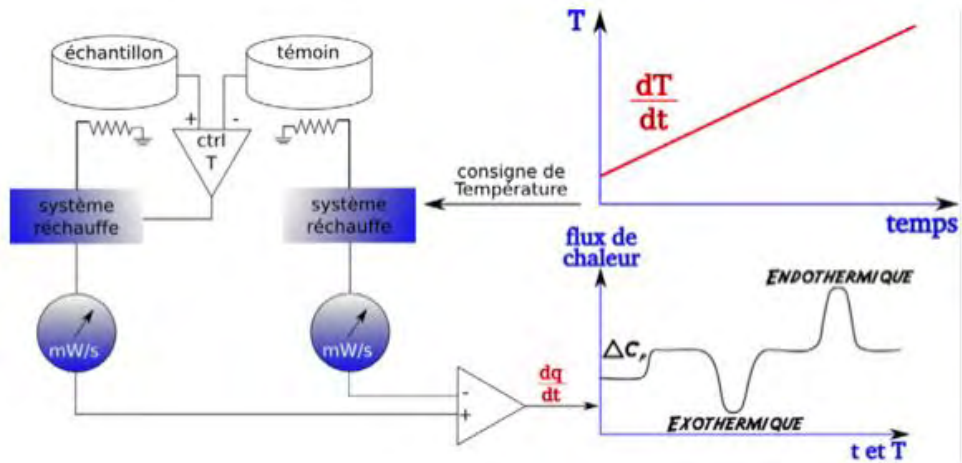


Figure II.11: Principe de mesure de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Dans l'un d'eux, on place une nacelle en aluminium contenant le matériau à analyser. L'autre contient une nacelle vide qui joue le rôle de témoin. Les deux récipients se trouvent dans un four dont la vitesse de chauffe linéaire est assurée par une boucle de contrôle de température. Le principe consiste à maintenir la même température dans les deux récipients. La puissance qui compense les effets des phénomènes endothermiques ou exothermiques mis en jeu lors des transitions de phase est proportionnelle au flux de chaleur mesuré. Lors de cette analyse, le thermogramme enregistré correspond à la variation dH/dT , c'est à dire à la variation de la chaleur spécifique avec la température à pression constante exprimée par :

$$dH/dt = C_p dT/dt + f(T,t) \quad (\text{éq II.7})$$

où C_p est la capacité calorifique, T est la température, H est la chaleur spécifique, dH/dt est le flux de chaleur, dT/dt est la rampe de température appliquée et $f(T,t)$ représente les événements thermiques cinétiques qui ont lieu lors de l'application d'une rampe de température.

Dans notre étude, la DSC a été utilisée uniquement pour mesurer la capacité calorifique massique (C_p) du PI, des nanoparticules de BN et des films nanocomposites PI/BN. La caractérisation a été effectuée avec un système DSC 1 Mettler Toledo disponible au LMI de Lyon. Une analyse du blanc (creuset vide) a été faite avant chaque mesure avec des creusets en Al de 40 μ l. L'étude a été réalisée sur une plage de températures allant de 20 °C jusqu'à 400 °C avec une vitesse de chauffe de 20 °C/min.

La sensibilité de mesure du flux de chaleur est de 0,002 mW. Les mesures ont été effectuées sous un flux de gaz inerte (azote N₂) de 30 ml/min. La masse des échantillons a été évaluée systématiquement avant chaque mesure et était comprise entre 7 et 15 mg (films multicouches (2-3 couches) décollés du substrat). Avant chaque mesure, les nanoparticules et les films ont été séchés à 400 °C sous N₂. La méthode d'analyse utilisée est le DSC-Cp par saphir (connaissant son C_p sur une très grande gamme de température). La capacité calorifique massique C_p a été calculée en utilisant les formules citées précédemment connaissant le flux de chaleur, la rampe de température et la masse de l'échantillon.

II.2.3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG) et spectrométrie de masse (SM)

L'absorption d'humidité dans les films nanocomposites et l'adsorption à la surface des nanoparticules ont été caractérisées par analyse thermogravimétrique (ATG) au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de Toulouse avec un analyseur PerkinElmer Instruments Diamond muni d'une thermobalance de 10 µg de résolution. Avec cette technique, la perte de masse peut être suivie soit en utilisant une rampe de montée de température, soit en utilisant une température constante au cours du temps. Les mesures ont été faites sur les nanoparticules et sur des films de 4-5 mg de masse (films détachés de leur substrat), sous air et entre 25 et 1000 °C avec des rampes entre 7 °C/min et 10 °C/min. Les mesures isothermes ont été réalisées sur les nanoparticules et sur les films à 150 °C et à 300 °C sous air pendant 1 et 10 h respectivement avec une rampe initiale de montée en température de 10 °C/min. Les mesures ATG ont été couplées avec une analyse de spectrométrie de masse (SM). Cette analyse permet d'identifier la nature des molécules qui s'évaporent lorsque l'échantillon est chauffé et perd sa masse. Son principe est le suivant : un composé organique introduit dans le spectromètre de masse est ionisé par bombardement électronique à 70 eV, les ions ou fragments de molécules sont séparés en fonction de leur rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, puis collectés par un détecteur. L'ion ainsi obtenu, appelé ion moléculaire, permet la détermination de la masse moléculaire du composé.

II.2.3.3 Conductivité thermique par la méthode photo-thermique

Les mesures de conductivité thermique ont été réalisées à l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN) avec la méthode photo-thermique [Ora 2001]. Les mesures ont été réalisées sur les films nanocomposites déposés sur des substrats en acier inoxydable et en déposant à leur surface un capteur résistif d'or ayant une résistance de $20\ \Omega$ (cf. §II.1.4).

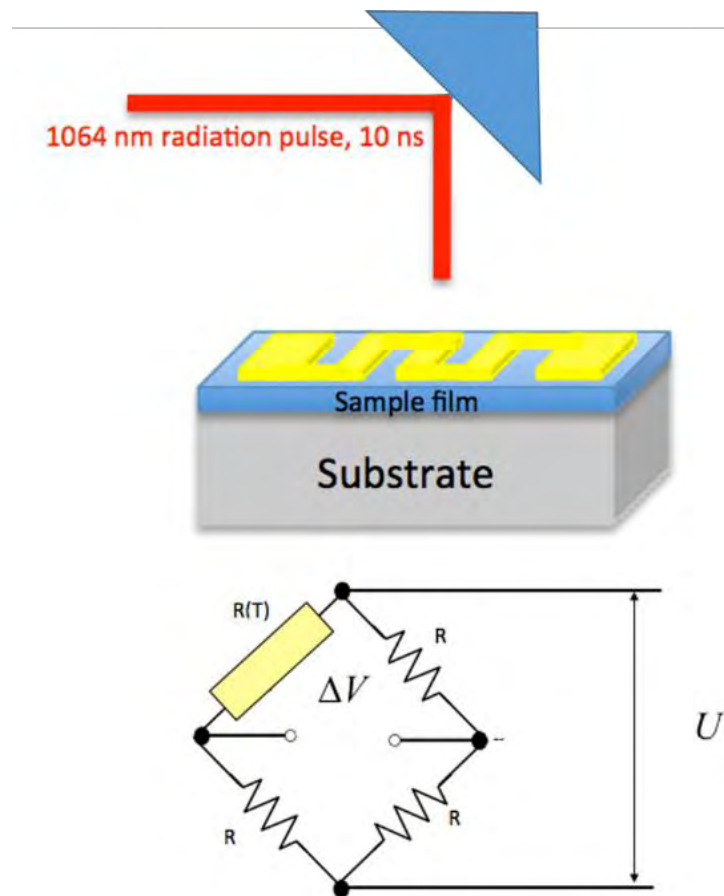


Figure II.12 : Circuit électrique équivalent du pont de Wheatstone avec l'échantillon à tester.

Cette résistance est liée à 3 autres résistances de même valeur pour former un pont de Wheatstone (Figure II.12). Le circuit est alimenté avec une tension continue U constante. L'ensemble étant incorporé dans un boîtier de protection électromagnétique isotherme à la température ambiante (Figure II.13).

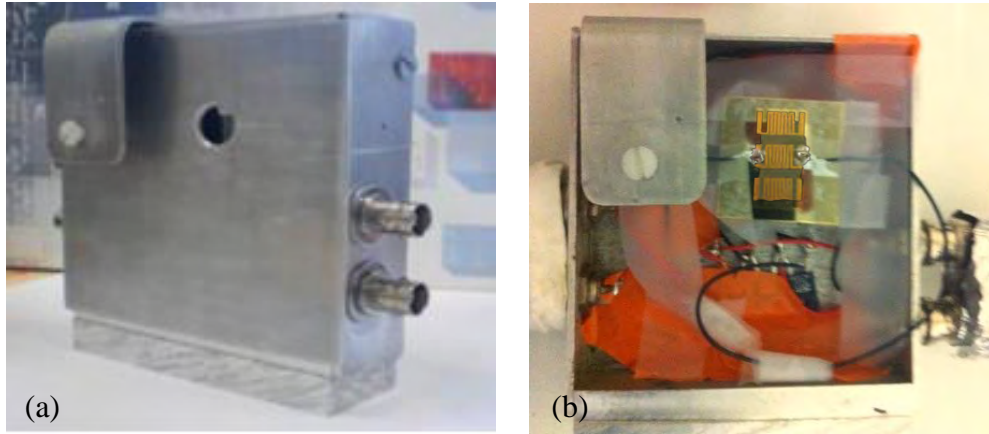


Figure II.13: Boîtier de protection électromagnétique isotherme (a) contenant l'échantillon à tester associé à des résistances à faible coefficient de température fonctionnant jusqu'à des fréquences de 400 MHz (b).

Le principe de la méthode photo-thermique consiste à produire une impulsion laser de l'ordre de la nanoseconde sur la micro-résistance (laser YAG, largeur à mi-hauteur 15 ns, énergie de l'impulsion ajustable entre 0 et 0,4 J.cm⁻²), ce qui déséquilibre la tension ΔV aux bornes du pont de Wheatstone du fait de l'échauffement de la micro-résistance. La variation de température (échauffement de l'or) ΔT sera calculée à chaque instant « i » à partir de la relation :

$$\Delta T = \frac{\Delta V_{t_i}}{\Delta V_{100 \text{ ns}}} \quad (\text{éq II.8})$$

avec

$$\Delta T(t) = \frac{4\Delta V(t)}{\beta \cdot U} \quad (\text{éq II.9})$$

où β est le coefficient de température de l'or ($\beta \approx 0.001 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) et U la tension appliquée aux bornes du pont de Wheatstone.

La Figure II.14 présente l'allure d'un signal (mesuré) de température de l'or, consécutif à l'impulsion laser, avec une phase d'échauffement rapide de l'ordre de 10 ns puis du refroidissement sur quelques microsecondes jusqu'à l'équilibre. La vitesse de refroidissement dépend ainsi de la conductivité thermique du matériau sous le capteur.

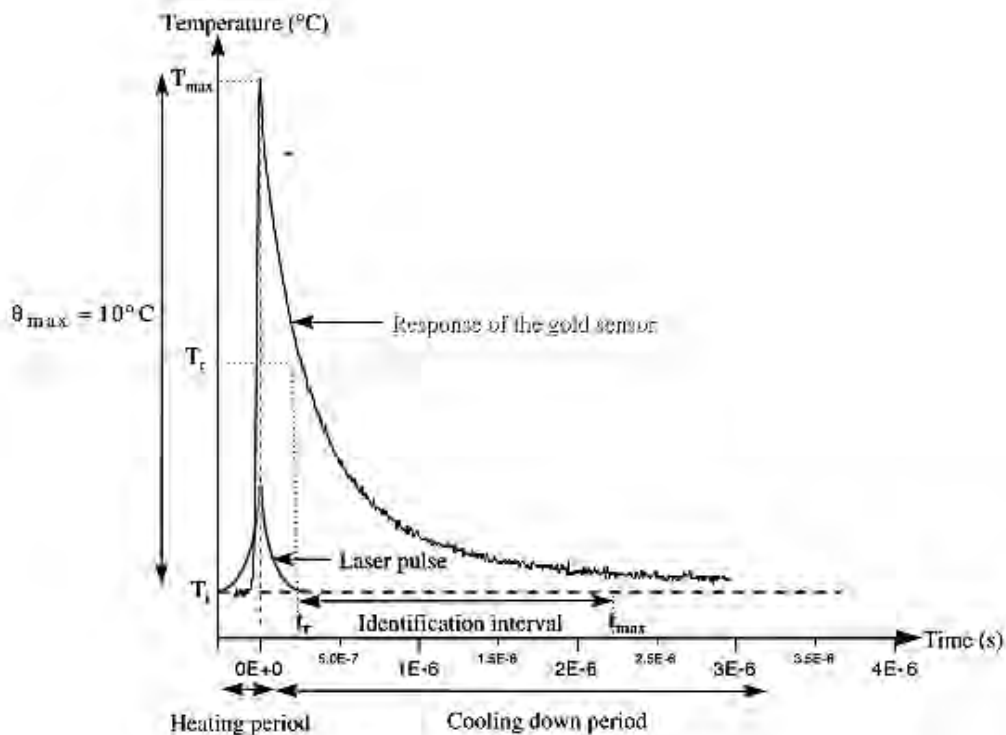


Figure II.14: Allure générale de la réponse temporelle de température du capteur résistif suite à l'impulsion laser [Ora 2001].

Les différentes hypothèses prises en compte durant cette mesure sont les suivantes :

- la température est unidirectionnelle et traverse l'axe perpendiculaire au film,
- la conductivité thermique de la couche métallique est supposée plus grande que celle du film,
- les propriétés thermiques sont supposées constantes pendant la variation de la température due à l'impulsion laser,
- les phénomènes convectifs et radiatifs sont négligés,
- l'impulsion du laser est modélisée comme un Dirac,

La Figure II.15, présente le modèle équivalent à la structure de test utilisé pour calculer la conductivité thermique.

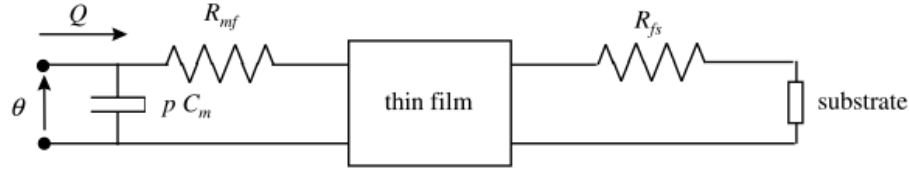


Figure II.15: Schéma électrique correspondant au modèle mathématique de la mesure de la conductivité thermique [Ora 2001].

La relation entre la température et la conductivité thermique issue de la modélisation mathématique de la structure de test est donnée par la relation suivante [Ora 2001] :

$$\begin{aligned} \Delta T = Q & \left(1 + \sqrt{\frac{R}{C}} b_s th + p^{\frac{1}{2}} \left[R_{mf} \sqrt{\frac{C}{R}} th + b_s (R_{mf} + R_{fs}) \right] + \right. \\ & p \left[R_{mf} R_{fs} b_s \sqrt{\frac{C}{R}} th \right] / (p^{\frac{1}{2}} \left[\sqrt{\frac{C}{R}} th + b_s \right] + p \left[C_m + \right. \\ & \left. \left. \sqrt{\frac{C}{R}} R_{fs} b_s th + C_m \sqrt{\frac{R}{C}} b_s th \right] + (p^{\frac{3}{2}} \left[C_m R_{mf} \sqrt{\frac{C}{R}} th + \right. \right. \\ & \left. \left. C_m b_s (R_{mf} + R_{fs}) \right] + p^2 \left[C_m R_{mf} R_{fs} b_s \sqrt{\frac{C}{R}} th \right] \right) \end{aligned} \quad (\text{éq II.10})$$

où $R=d/\lambda_{th}$ est la résistance thermique du film, d est l'épaisseur du film, λ_{th} est la conductivité thermique du film, R_{mf} est la résistance de contact entre l'or et le film, R_{fs} est la résistance de contact entre le film et le substrat, $C=\rho C_p d$ est le produit de la capacité calorifique C_p par la densité ρ et l'épaisseur du film, C_m est le produit de la capacité calorifique par la densité et l'épaisseur du substrat métallique, p est la variable de Laplace, Q est l'énergie de l'impulsion laser ($0,25 \text{ J.cm}^{-2}$), b_s est l'effusivité du substrat (et $th = \tanh(\sqrt{pRC})$).

Un algorithme génétique a été utilisé afin d'interpoler les mesures avec le modèle [Ora 2001]. En superposant et en minimisant l'erreur entre les équations II.9 et II.10, la conductivité thermique λ_{th} a ainsi été extraite.

II.2.4 Caractérisations électriques

II.2.4.1 Spectroscopie diélectrique

La spectroscopie diélectrique permet d'obtenir la permittivité diélectrique complexe (ϵ^*) qui est une grandeur intrinsèque du matériau. La partie réelle de la permittivité (ϵ') permet de quantifier la polarisabilité du matériau alors que la partie imaginaire (ϵ'') est reliée à l'énergie dissipée en alternatif. Pour déterminer ces grandeurs, on utilise généralement un modèle électrique équivalent simple qui peut être assimilé à un condensateur imparfait (R_P - C_P parallèle).

Le principe de la spectroscopie diélectrique (Figure II.16) repose sur la mesure des amplitudes et du déphasage entre la tension sinusoïdale appliquée et la réponse en courant induit dans le matériau [Wil 1998, Men 1997].

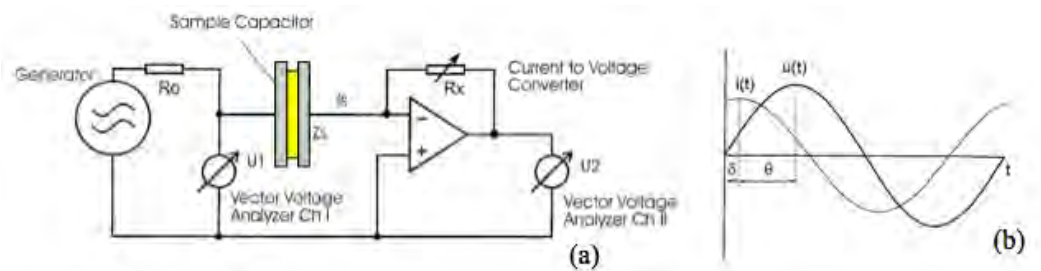


Figure II.16: Principe de mesure en spectroscopie diélectrique (a) et formes d'onde des signaux (b).

Le rapport des amplitudes tension/courant définit le module de l'impédance $|Z|$. Le déphasage entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe Z^* .

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) = \frac{U_0}{I_0} [\cos(\theta(\omega)) + i \sin(\theta(\omega))] \quad (\text{éq II.11})$$

La Figure II.17 présente l'appareil de mesure Novocontrol Alfa A et la cellule de mesure.

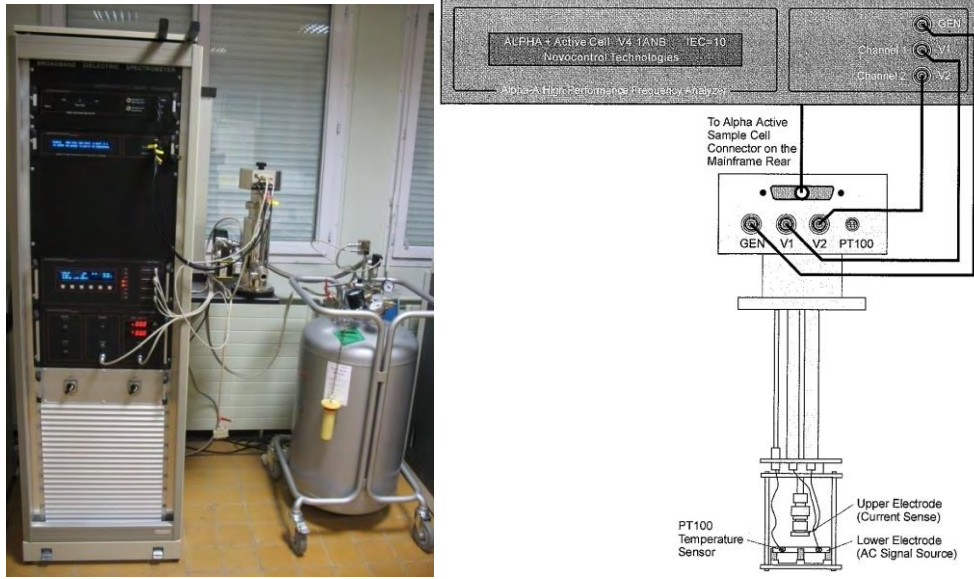


Figure II.17: Spectromètre diélectrique large bande utilisé entre -150 °C et 350 °C sous N₂.

L'expression de l'admittance complexe Y^* qui représente ce schéma électrique équivalent s'écrit alors :

$$Y^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} = \frac{1}{R_p(\omega)} + i\omega C_p(\omega) \quad (\text{éq II.12})$$

où ω représente la pulsation électrique et i le nombre complexe.

La partie réelle de la permittivité (ε'), l'indice de pertes (ε'') et le facteur de pertes diélectriques ($\tan \delta$) sont alors calculés selon les relations suivantes :

$$\varepsilon' = \frac{C_p d}{\varepsilon_0 A} \quad (\text{éq II.13})$$

$$\varepsilon'' = \frac{d}{\varepsilon_0 A R_p \omega} \quad (\text{éq II.14})$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{1}{R_p C_p \omega} \quad (\text{éq II.15})$$

où ε_0 est la permittivité du vide, d est l'épaisseur du film, et A est la surface des électrodes.

Les mesures ont été réalisées sur une gamme de température allant de -150 °C à 350 °C sous flux d'azote et pour des fréquences comprises entre 10^{-1} et 10^6 Hz sous tension

alternative sinusoïdale de valeur efficace 500 mV. Avant chaque campagne de mesure, un étalonnage a été effectué afin de compenser les impédances parasites liées à la connectique (étalonnage réalisé en circuit ouvert, en court-circuit et sur charge étalon de 100 Ω). La régulation en température et la résolution du facteur de pertes diélectriques sont données respectivement autour de $\pm 0,1$ °C et 5×10^{-5} .

Dans notre étude, les valeurs au dessus de 200 °C de la conductivité DC (σ_{DC}), correspondent aux valeurs de la conductivité AC (σ_{AC}) à basse fréquence (0,1 Hz). En effet, une étude antérieure a montré une bonne corrélation entre les grandeurs obtenues à haute température dérivés de [Dia 2011b] :

$$\sigma_{AC}(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon''(\omega) = \sigma_{DC} + K \omega^n \quad (\text{éq II.16})$$

où K et n sont des constantes ; et celles obtenues par la mesure classique du courant de conduction sous faible champ :

$$\sigma_{DC} = \frac{I_c}{A \cdot E} \quad (\text{éq II.17})$$

où I_c est le courant de conduction, A est la surface des électrodes et E est le champ électrique.

II.2.4.2 Courants de polarisation et de conduction

Pour effectuer les mesures de courant, une station sous pointes Signatone S-1160 munie de positionneurs micrométriques et d'un porte-échantillon (*chuck*) régulé en température entre 25 et 350 °C (± 1 °C) grâce un système chauffant S-1060R a été utilisée pour la connexion de la source de tension à l'échantillon. La station est disposée dans une cage de Faraday afin de minimiser le bruit sur la mesure de courant. De plus, l'échantillon est isolé électriquement du porte-échantillon (lui-même relié à la masse) par l'intermédiaire d'une plaque d'alumine. Lors des mesures, la température de l'échantillon a été contrôlée à l'aide d'un thermocouple de type K placé en contact sur la surface des films.

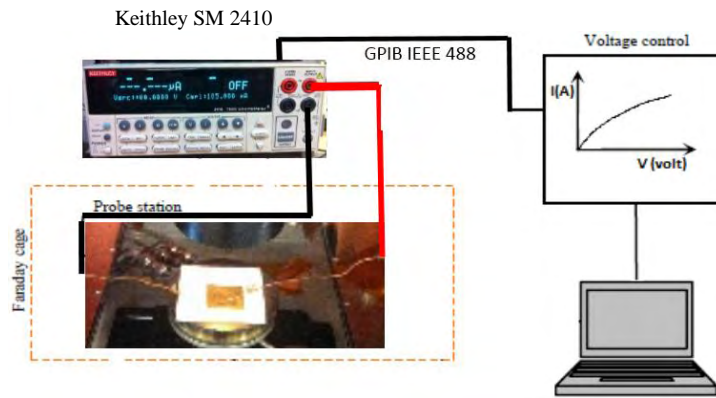


Figure II.18: Principe de mesure des courants transitoires.

Les mesures de courant ont été réalisées à l'aide d'une source Keithley SM 2410 munie d'une source de tension interne et d'un ampèremètre (10 pA à 20 mA) (Figure II.18). Les courants de polarisation ont été mesurés sous champ constant entre 0,1 MV/cm et 2,5 MV/cm pendant 1000 secondes dans la gamme de températures entre 25 °C et 350 °C. Chaque mesure a été réalisée sur des échantillons différents vierges de tout historique électrique.

II.2.4.3 Rigidité diélectrique

Les mesures de rupture diélectrique (ou claquage) ont été réalisées grâce à une source de tension FUG 3500 V pilotée en rampe de tension DC (80 V.s⁻¹). La source a été connectée aux échantillons à travers la station sous pointes décrite précédemment (Figure II.19). Le pilotage de la source est effectué via une interface avec le logiciel LabView. Les mesures ont été faites pour différentes températures entre 25 et 350 °C. À la rupture, la tension aux bornes de l'échantillon devient nulle et la tension maximale supportée juste avant claquage a été enregistrée avec un voltmètre FLUKE (incertitude 5V). La valeur du champ de rupture E_{BR} est ainsi calculée à travers la relation :

$$E_{BR} = \frac{V_{BR}}{d} \quad (\text{éq II.18})$$

où d est l'épaisseur du film nanocomposite et V_{BR} est la tension appliquée. La rupture étant un phénomène aléatoire, 20 mesures de claquage (sur 20 électrodes différentes) par

température pour chaque film de PI/BN ont été réalisées de manière à faire une étude statistique.

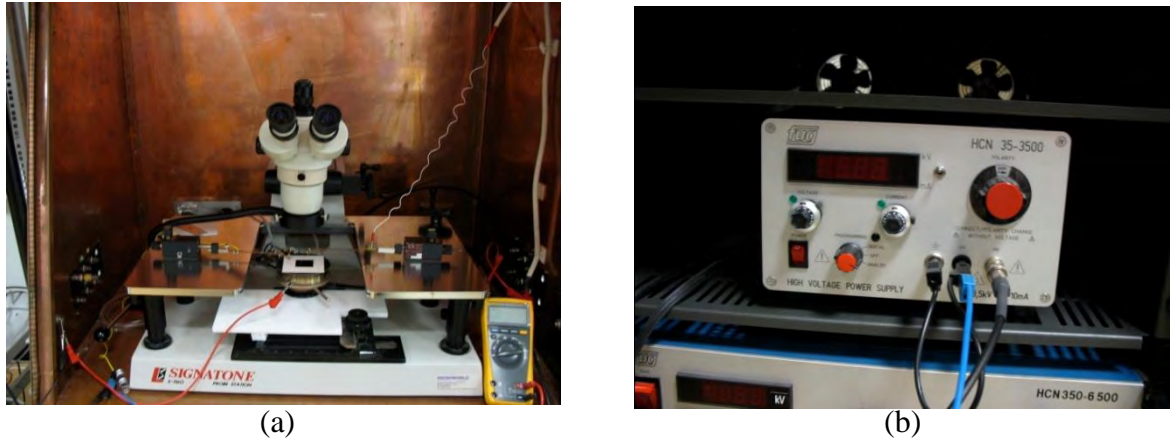


Figure II.19: Station sous pointes (a) et source de tension FUG 3500 (b) pour les mesures de rigidité diélectrique.

L'étude statistique a été effectuée suivant la loi de distribution de Weibull à deux paramètres :

$$P_C = 1 - \exp\left(-\frac{E}{\alpha}\right)^\beta \quad (\text{éq II.19})$$

où P_C représente la probabilité cumulée des échantillons claqués, α est le paramètre d'échelle (V.m^{-1}) indiquant la valeur du champ de rupture pour $P_C=0,632$, et β est le paramètre de forme ($\beta \gg 1$ signifie une faible dispersion des résultats autour de α). Généralement, la loi de Weibull est retracée dans un diagramme bi-logarithmique de manière à être linéarisée grâce à la relation :

$$\log_{10}\left[\log_e\left(\frac{1}{1 - P_C(E)}\right)\right] = \beta [\log_{10}(E) - \log_{10}(\alpha)] \quad (\text{éq II.20})$$

Les paramètres de Weibull (α et β) peuvent alors être obtenus par régression linéaire. Pour déterminer la probabilité cumulée, nous avons utilisé la fonction d'approximation de rang médian (*Median Rank Approximation*) donnée par :

$$F(i, N) = \frac{i - 0,3}{N + 0,4} \quad (\text{éq II.21})$$

où i et N sont respectivement le rang de l'échantillon et le nombre total d'échantillons claqués.

II.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes propriétés données par les fournisseurs pour le PI et pour les différentes nanoparticules de BN ainsi que la mise en œuvre du procédé optimisé pour la fabrication des films nanocomposites amenant à une bonne dispersion des nanoparticules et à la diminution de la présence des agglomérats dans ces films. Les structures de tests et les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des propriétés physico-chimiques, thermiques et électriques de ces matériaux ont été également présentées.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons donc l'étude des propriétés physico-chimiques et thermiques des films PI/BN nanocomposites. L'impact des différentes étapes du procédé de fabrication des films nanocomposites sera ensuite étudié. Finalement, les mesures et la modélisation de la conductivité thermique amenant à la compréhension des différents comportements thermiques des films nanocomposites, seront présentées.

Chapitre III : Optimisation du procédé d'élaboration et conductivité thermique

Dans ce chapitre, on analysera dans un premier temps les différents résultats obtenus par caractérisations physico-chimiques des différents lots de nanoparticules de BN. Dans un second temps, le procédé de fabrication utilisé pour la fabrication des films nanocomposites PI/BN sera présenté en expliquant les différentes étapes permettant d'optimiser la dispersion et la qualité morphologique des films. Finalement, la conductivité thermique des films PI/BN-1 et PI/BN-4 sera étudiée et modélisée suivant les différents modèles théoriques existant dans la littérature. On pourra conclure alors sur l'impact de la taille des nanoparticules de BN vis-à-vis de l'amélioration de cette propriété.

III.1 Optimisation du procédé d'élaboration des films PI/BN

III.1.1 Caractérisation des nanoparticules

III.1.1.1 *Distribution de taille*

La Figure III. 1 présente la distribution de taille des différents lots de nanoparticules de BN dispersés dans l'éthanol. On peut remarquer que les nanoparticules BN-1 et BN-2 présentent une inhomogénéité de leur distribution de taille avec une distribution bimodale (i.e. 2 pics de distribution). Pour le BN-1, une première distribution a été mesurée entre 1 et 10 nm avec une taille moyenne de 3 nm alors qu'une seconde distribution se situe entre 20 et 400 nm avec une taille moyenne autour de 120 nm. Pour le BN-2, la première distribution de taille a été mesurée entre 2 et 20 nm avec une taille moyenne de 5 nm. La seconde distribution est entre 30 et 250 nm avec une taille moyenne de 60 nm.

Malgré l'apparente faible intensité des deux distributions de taille pour les plus grandes particules de BN-1 et BN-2, il faut noter qu'elles correspondent à un volume plus important par rapport aux distributions des petites particules. Elles limiteront donc les surfaces d'interaction avec le PI. Par conséquent, on définira la taille du BN-1 et BN-2 par les valeurs moyennes 120 nm et 60 nm, respectivement.

Les autres nanoparticules de BN-3 et BN-4, quant à elles, présentent une distribution de taille monomodale (i.e. un seul pic de distribution). Pour le BN-3, cette distribution varie de 45 à 200 nm avec une taille moyenne de 95 nm. Le BN-4 présente une distribution entre 15 nm et 90 nm avec une taille moyenne inférieure à 40 nm. Ces différentes valeurs de diamètre moyen des nanoparticules sont probablement liées à leur procédé de fabrication.

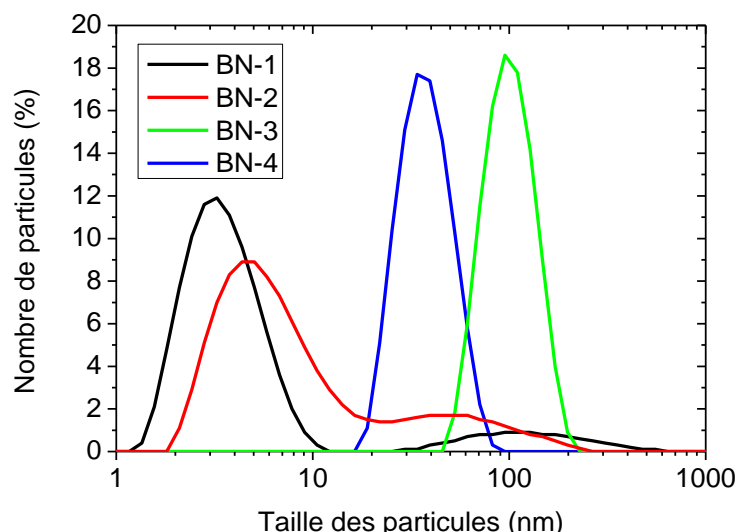


Figure III. 1 : Distributions de taille des différents lots de nanoparticules de BN, dispersées dans l'éthanol (1 wt%) pendant 15 min au bain à ultrasons.

III.1.1.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Cette technique permet d'une part, via la détection des liaisons O-H qui se situent dans la bande $3000\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, d'identifier l'adsorption d'humidité à la surface des nanoparticules. D'autre part, elle permet de vérifier la qualité cristalline du BN [Bern 1996, Hid 2012]. Hidalgo *et al.* ont montré l'identification du *h*-BN et du *c*-BN via cette technique. Ils ont montré que le *h*-BN présente deux pics d'absorption à 802 cm^{-1} et à 1365 cm^{-1} , tandis que le *c*-BN présente un pic à 1068 cm^{-1} (cf. Figure III. 2(a)). Cependant, il existe également une phase wurtzite (*w*-BN) qui présente un pic autour de 1100 cm^{-1} (cf. Figure III. 2 (a)).

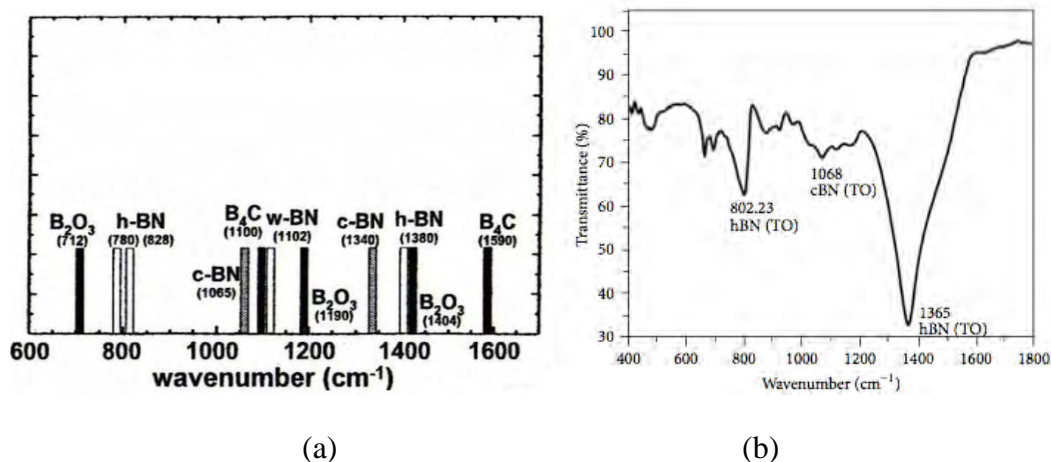


Figure III. 2 : Localisation des différentes bandes IR du BN et autres produits à base de bore (a) et spectre FTIR sur des nanoparticules de BN hexagonal et cubique (b) [Ter 2009, Hid 2012].

La Figure III. 3 présente les résultats de spectroscopie infrarouge pour les différents lots de nanoparticules utilisés durant cette étude. On peut remarquer que les nanoparticules BN-1 et BN-2 présentent deux pics à 781 cm⁻¹ et 1363 cm⁻¹ correspondant au BN hexagonal (*h*-BN). Le BN-4 présente également deux pics à 802 cm⁻¹ et 1379 cm⁻¹ correspondant à la partie hexagonale (*h*-BN) de ces nanoparticules. De plus, il présente un troisième pic situé dans la gamme 1050 à 1150 cm⁻¹ pouvant correspondre à la présence d'une phase cubique (*c*-BN) ou d'une phase wurtzite (*w*-BN). A ce stade, il est difficile de pouvoir identifier l'origine de ce pic par cette seule technique de mesure. Une étude ultérieure sera présentée afin d'identifier et de localiser les différentes phases des nanoparticules BN-4. Le BN-3 présente quant à lui, deux pics : un premier à 787 cm⁻¹ correspondant à du *h*-BN, cependant le second pic centré à 1330 cm⁻¹ apparaît comme relativement large ne traduisant pas la présence d'une phase hexagonale pure. Ce BN-3 fourni par le LMI de Lyon a déjà fait l'objet de caractérisation plus fine par diffraction de rayons X et il a été montré qu'il était de nature turbostatique (*t*-BN) correspondant à du *h*-BN faiblement cristallisé [Sal 2009]. Finalement pour toutes les nanoparticules, on peut remarquer la présence de B₂O₃ à travers l'épaule à 1404, 1190 et 709 cm⁻¹ et traduisant un certain pourcentage d'impuretés de leur structure (moins important dans le BN-3). Nous verrons dans le paragraphe III.1.1.3 des analyses complémentaires qui permettront la confirmation de la cristallographie des nanoparticules.

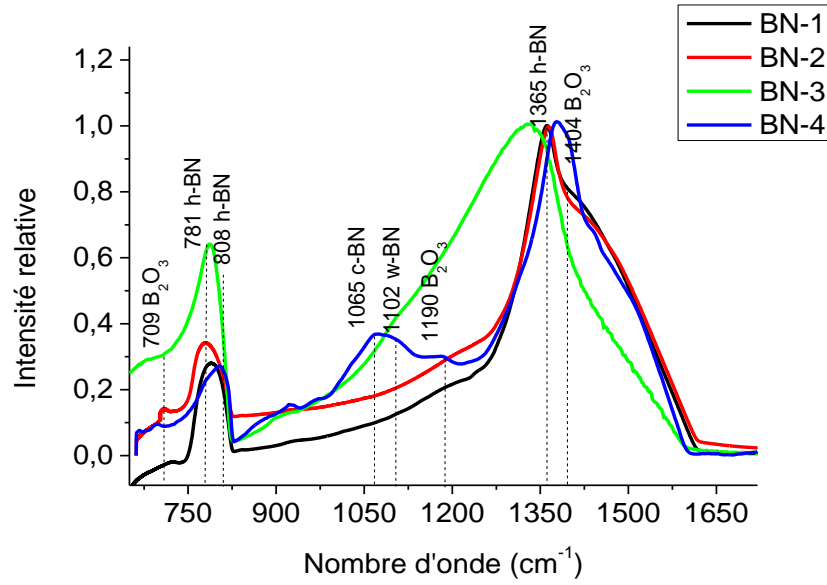


Figure III. 3 : FTIR entre 650 et 1720 cm^{-1} pour les différents lots de BN utilisés. Les traits en pointillés correspondent aux liaisons caractéristiques identifiées dans le BN.

La présente les résultats FTIR pour les différents lots de nanoparticules dans la gamme 1700-4000 cm^{-1} .

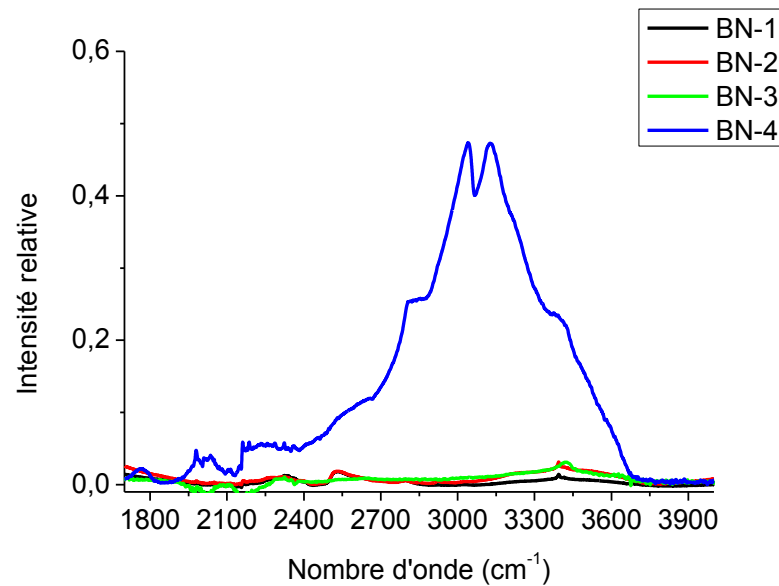


Figure III. 4: FTIR entre 1700 et 4000 cm^{-1} pour les différents lots de BN utilisés (courbes normalisées par rapport au pic à 1065 cm^{-1}).

On peut remarquer qu'une large bande entre 2000 et 3600 cm^{-1} apparaît pour le BN-4 mais qui est absente pour les autres types de BN. Cette bande, qui est attribuée aux liaisons O-H et H-O-H (H_2O), montre la forte présence d'humidité à la surface des nanoparticules BN-4. Cette adsorption peut être attribuée soit au procédé de fabrication du BN-4 soit à leur plus petite taille et/ou à leur structure cristalline hétérogène.

III.1.1.3 Microscopie électronique en transmission (TEM)

La Figure III. 5 présente des images TEM des différents lots de BN. Les images TEM des nanoparticules BN-1 et BN-2 présentent une forte inhomogénéité de taille, qui se corrèle bien avec les résultats obtenus par granulométrie laser (distribution bimodale). La taille des nanoparticules les plus grosses se corrèle aussi avec les tailles mesurées. D'après ces images, on peut remarquer que les nanoparticules BN-1 et BN-2 présentent des formes polyédriques, alors que les nanoparticules BN-3 et BN-4 présentent une forme pseudo-sphérique.

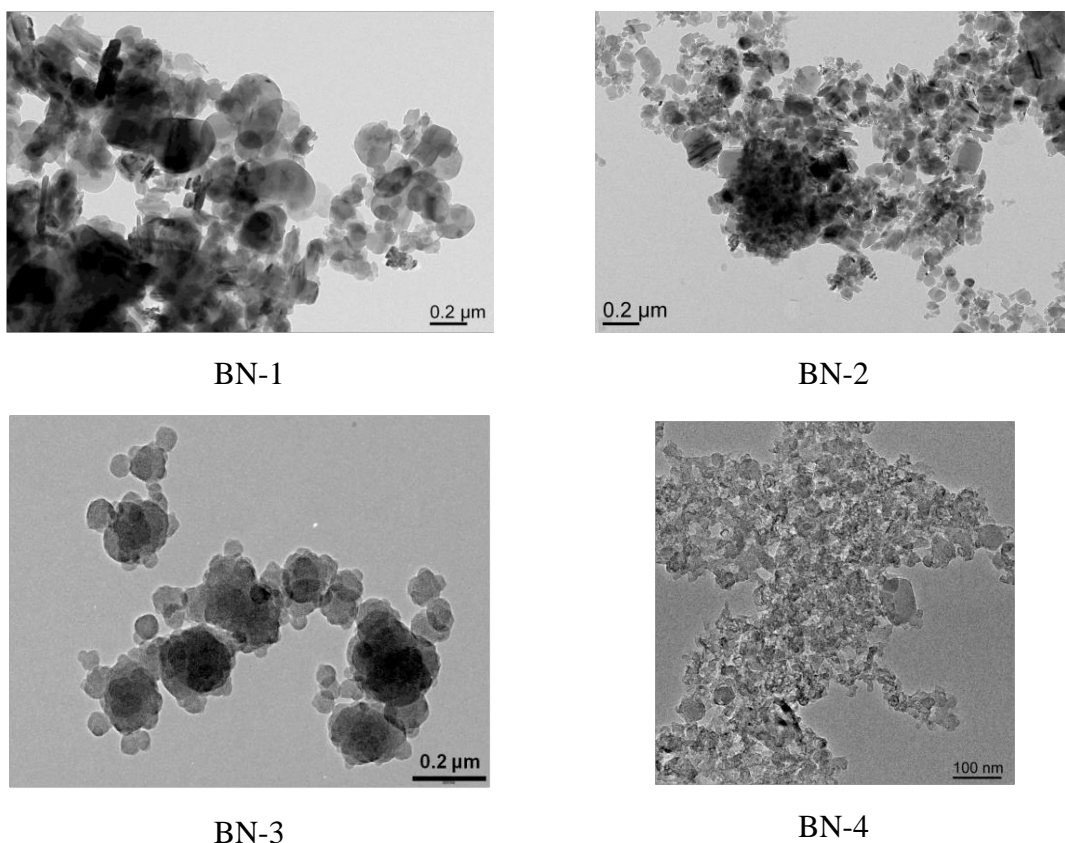


Figure III. 5 : Images TEM des différents lots de BN.

La Figure III. 6 présente des images TEM à haute résolution des différents lots de BN. D'après ces images, on peut remarquer que la surface des nanoparticules BN-4 présente une forme cristallographique qui diffère de celle du cœur de la particule (structure *core/shell*).

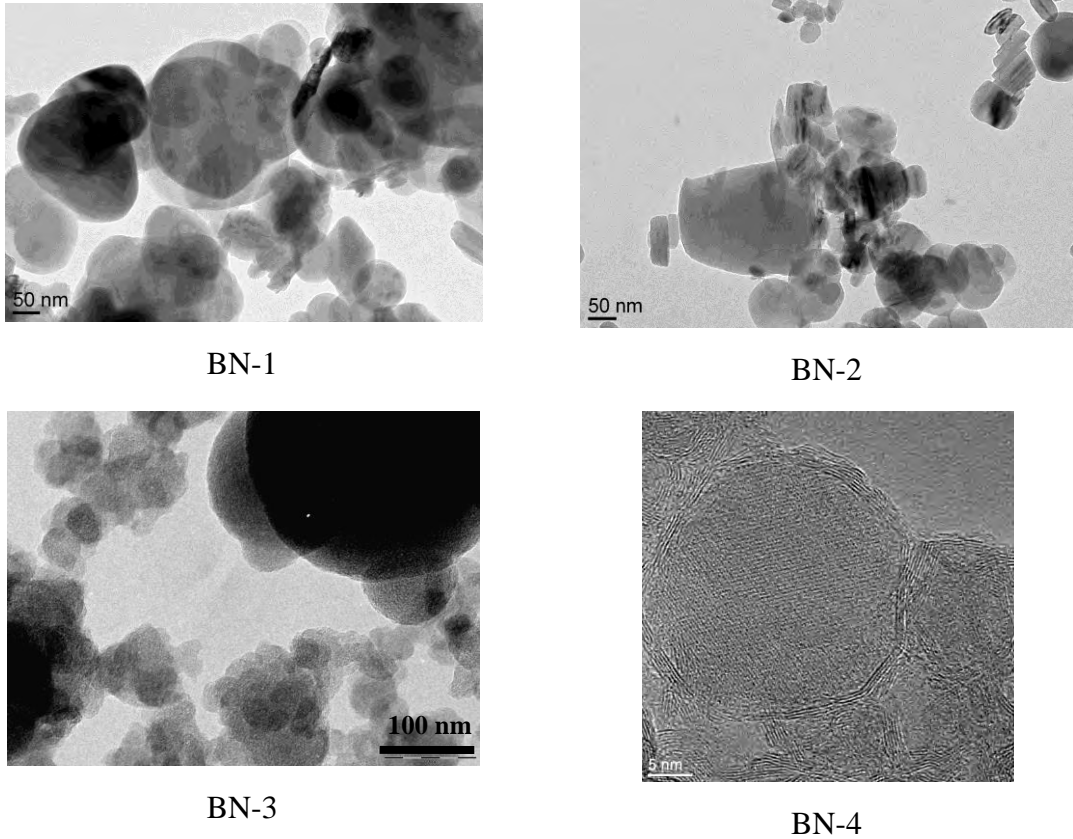


Figure III. 6: Images TEM à haute résolution des différents lots de BN.

Afin de différencier la structure de ces deux régions, une étude basée sur le calcul des distances inter-plan à partir des images TEM haute résolution a été réalisée. En comparant les distances calculées aux distances inter-plan trouvées dans la littérature [Hau 2002], les différentes régions cristallines ont été identifiées.

La Figure III. 7 décrit les différentes structures cristallines qui peuvent être attribuées au nitrure de bore. Le nitrure de bore cubique c -BN (sp^3), possède une distance interatomique (et inter-plan) égale à 3,615 Å. Deux types de nitrure de bore hexagonal sont connus, le w -BN (tétraédrique/ sp^3) et le h -BN (planaire/ sp^2). Les distances inter-atomique et inter-plan du w -BN sont de 2,55 Å et 4,2 Å, respectivement. Pour le h -BN, les distances inter-atomique et inter-plan sont de 2,504 Å et 3,3 Å, respectivement.

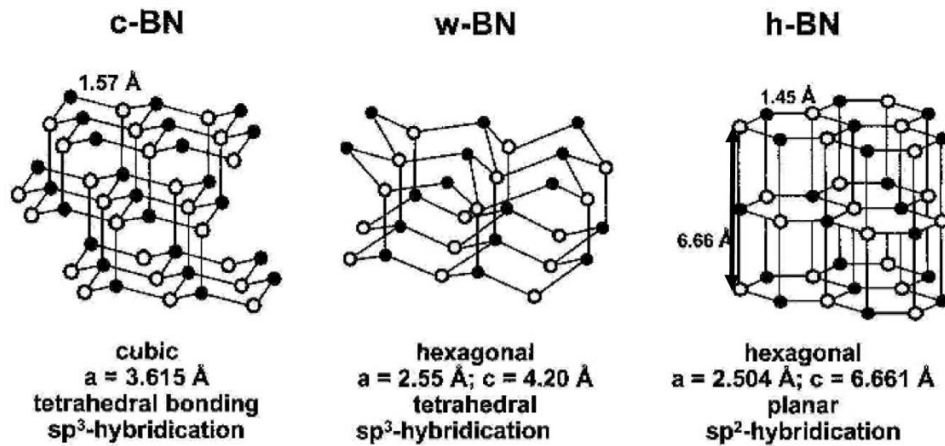


Figure III. 7 : Structures cristallines présentes dans le BN : cubique (*c*-BN), hexagonale tétraédrique (*w*-BN) et hexagonale planaire (*h*-BN). Les paramètres a et c correspondent aux distances interatomique et inter-plan respectivement [Hau 2002].

La Figure III. 8 présente les images TEM haute résolution sur les nanoparticules de BN-1, BN-2 et BN-3 ainsi que les mesures de leur distance inter-plan. On peut remarquer pour les BN-1 et BN-2 que la distance inter-plan est régulière avec des valeurs de 6,4 et 6,6 Å, respectivement. Cela confirme ainsi la forme hexagonale de ces nanoparticules. En revanche, pour le BN-3 l'organisation des plans atomiques semble très irrégulière, ce qui va dans le sens d'une phase amorphe. Une valeur moyenne de la distance inter-plan de 4 Å a été obtenue ne correspondant à aucune des phases cristallines du BN, confirmant une organisation turbostatique (*t*-BN) [Sal 2009].

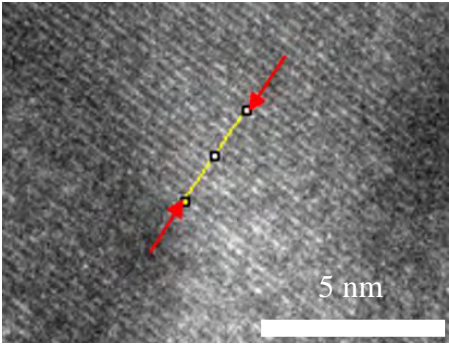
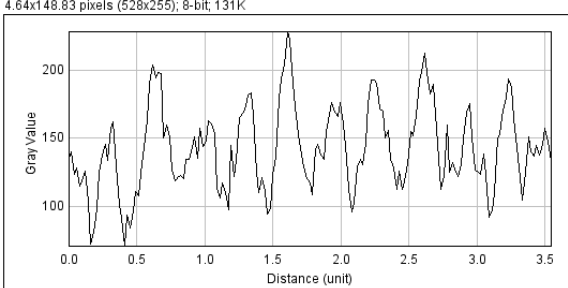
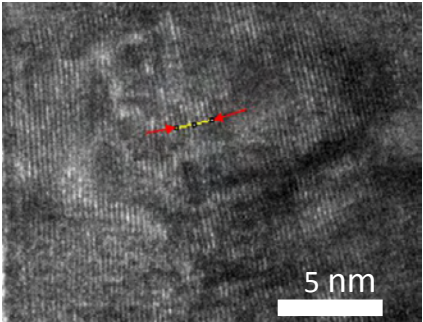
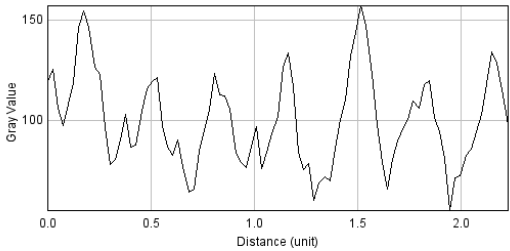
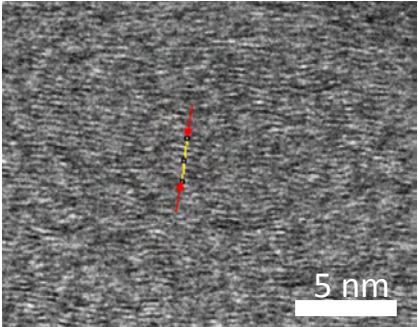
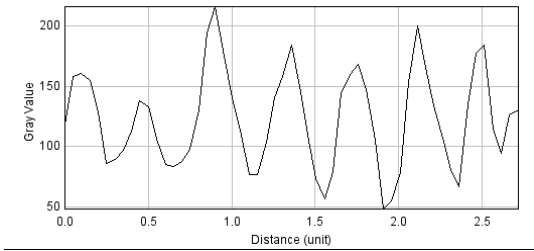
Image TEM haute résolution	Profil correspondant à plusieurs plans interatomiques	Distance inter-plan moyenne (C_{moy})
BN-1 		6,4 Å
BN-2 		6,6 Å
BN-3 		4 Å

Figure III. 8 : Images TEM haute résolution sur les différentes nanoparticules de BN-1, BN-2 et BN-3 et mesures de leur distance inter-plan.

La Figure III. 9 montre un exemple de calcul de la distance inter-plan à la surface (*shell*) et au cœur (*core*) des nanoparticules BN-4. La valeur calculée pour la surface est

une distance moyenne correspondant à un profil de plusieurs plans atomiques consécutifs. On peut remarquer que la valeur des distances inter-plans obtenue est égale à $6,6 \text{ \AA}$, valeur qui est en accord avec celle du *h*-BN trouvée dans la littérature. La valeur obtenue pour le cœur, quant à elle, est égale à $4,4 \text{ \AA}$, ce qui caractérise une structure wurtzite. Par conséquent les nanoparticules de BN-4 présente une structuration *core/shell* de type *w/h*-BN.

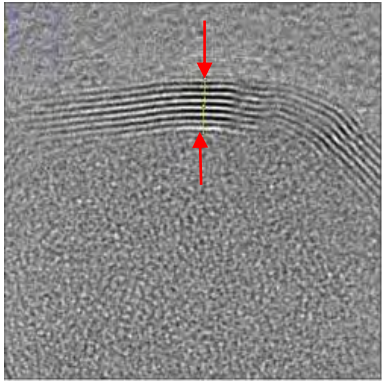
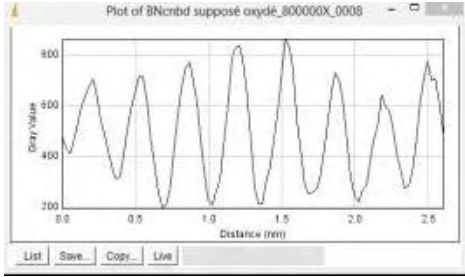
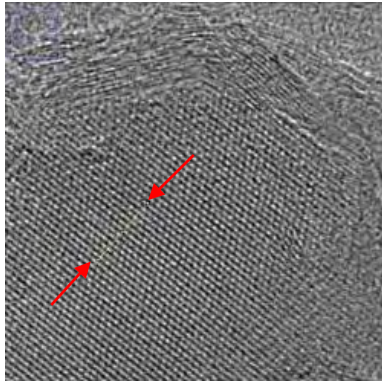
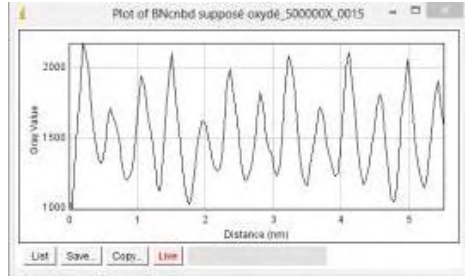
Image TEM haute résolution	Profil correspondant à plusieurs plans interatomiques	Distance inter-plan moyenne (C_{moy})
<p>Surface</p> 		$6,6 \text{ \AA}$
<p>Coeur</p> 		$4,4 \text{ \AA}$

Figure III. 9 : Mesure de la distance inter-plan à la surface et au cœur des nanoparticules BN-4.

III.1.1.4 Diffraction de rayons X (DRX)

Afin de confirmer la nature des phases de nanoparticules de BN, des analyses de diffraction de rayons X ont été réalisées sur les nanoparticules BN-1 et BN-4 (cf. Figure III.10). D'après ces résultats, on voit que le BN-1 présente les pics qui correspondent au BN hexagonal comme identifié dans la littérature [Bar 1994]. Le BN-4, quant à lui, présente une cristallographie hétérogène décrite à travers des pics qui correspondent au BN wurtzite et hexagonal [Bar 1994, Som 1974]. De plus, l'absence des pics qui correspondent à la phase cubique exclut cette dernière [Mir 1997]. Par ailleurs, d'autres pics sont présents sur ce diffractogramme et ont été attribués à des impuretés de type Fe_2O_3 , B_2O_3 . De telles impuretés ont été confirmées par des analyses locales élémentaires par rayons X (EDX) réalisées sur les images TEM (non présentées ici).

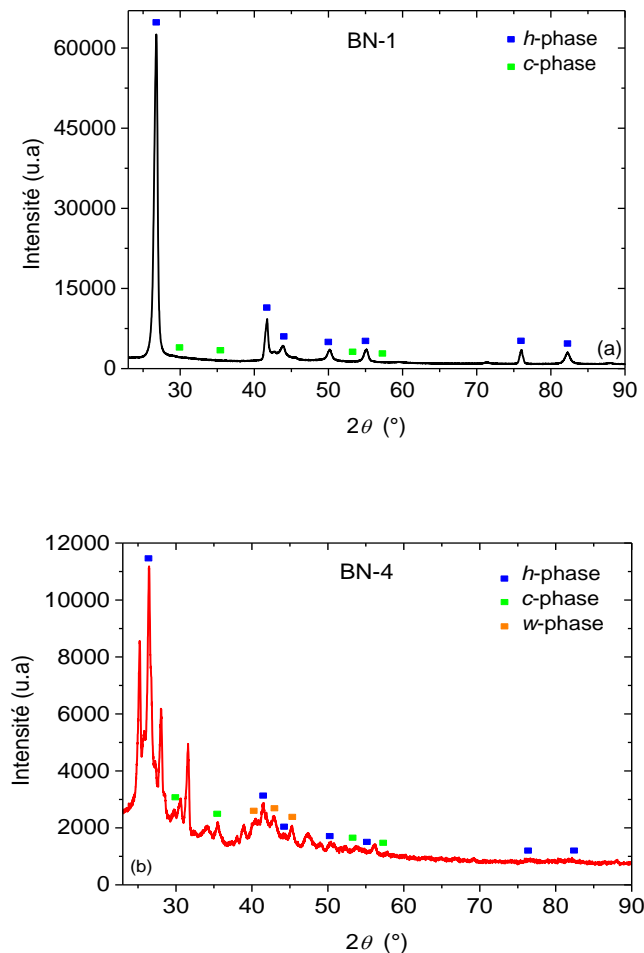


Figure III. 10 : Analyses DRX réalisées sur les nanoparticules de BN-1 (a) et BN-4 (b).

III.1.1.5 Analyse thermogravimétrique couplée spectromètre de masse (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sur les nanoparticules BN-1, BN-2 et BN-4 sous air avec une rampe de montée en température de 10 °C/min dans la gamme de température 25 °C à 600 °C (cf. Figure III. 11). On peut remarquer que les pertes de masse du BN-1 (0,2%) et BN-2 (4%) restent faibles sur la plage de températures. En revanche, une forte diminution de perte de masse de 37 % a été observée pour le BN-4 sur cette gamme. Afin de comprendre l'origine de cette forte perte de masse, un spectromètre de masse a été couplé à cette analyse, celui-ci servant à identifier la nature des molécules qui s'évaporent durant l'ATG.

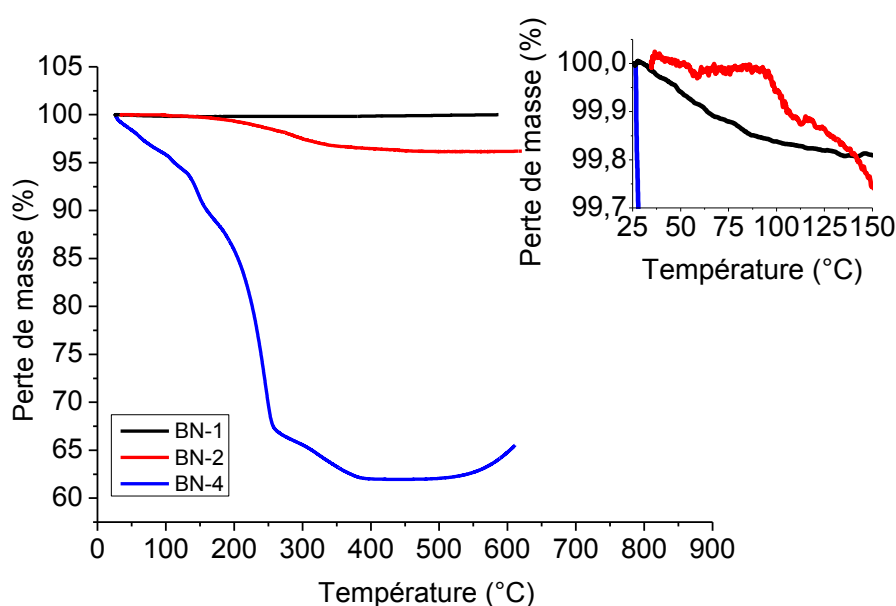


Figure III. 11 : Analyse thermogravimétrique sur les nanoparticules BN-1, BN-2 et BN-4 sous air (10 °C/min). La figure insérée présente un zoom entre 25 et 150°C.

La Figure III. 12 présente les résultats de spectrométrie de masse pour les différentes nanoparticules dans la gamme de températures 25-600 °C. On peut observer que lors du chauffage des nanoparticules BN-4 dans cette gamme de températures, l'intensité des pics correspondant aux éléments O-H et H₂O augmente, tandis qu'elle reste quasi-constante pour le BN-1 et BN-2 (résolution de détection). De plus, on remarque que pour BN-4 l'intensité des H₂O et OH passe par un maximum à 175 °C et 310 °C respectivement avant de rediminuer au fur et à mesure qu'elles disparaissent. Cela correspond à leur température de désorption. On peut donc déduire dans le cas des nanoparticules BN-4, que ces molécules (O-H et H₂O) partent durant le chauffage et que

les nanoparticules BN-4 sont initialement fortement chargées en humidité. Ces résultats se corrélient avec les résultats de spectroscopie infrarouge sur ces mêmes nanoparticules où on identifiait la présence d'humidité.

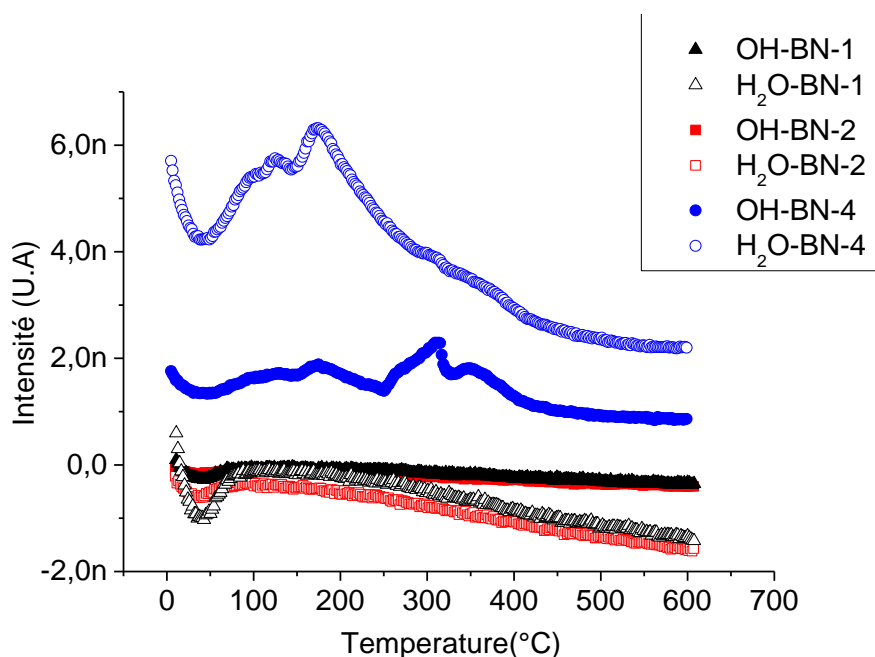


Figure III. 12 : Thermographe de spectrométrie de masse des molécules OH et H₂O pour les différentes nanoparticules de BN.

III.1.1.6 Surface spécifique

Les mesures de surface spécifique sur les nanoparticules BN-1, BN-2 et BN-4 ont été réalisées par la méthode BET (1 point) comme décrite au Chapitre II. Les valeurs obtenues sont de 24,8 m²/g, 39,6 m²/g, 35 m²/g et 38 m²/g pour BN-1, BN-2, BN-3 (issue de [Sal 2009]) et BN-4, respectivement. On peut remarquer que ces valeurs restent du même ordre de grandeur pour BN-2, BN-3 et BN-4. Seul BN-1 possède une plus faible valeur en lien avec son plus grand diamètre de nanoparticules.

III.1.1.7 Masse volumique

Des valeurs pour la masse volumique de 2,3 g/cm³, 2,35 g/cm³, 1,95 g/cm³, 1,95 g/cm³ et 1,48 g/cm³ ont été obtenues pour les BN-1, BN-2, BN-3, BN-4 et le PI, respectivement.

Le Tableau III. 1 résume toutes les propriétés mesurées « * » et données par les fabricants « # » des différents lots de nanoparticules utilisées pour cette étude.

Tableau III. 1 : Propriétés physiques des différents lots de nanoparticules de BN.

	BN-1	BN-2	BN-3	BN-4
Masse volumique (g/cm³)*	2,30	2,35	1,95	1,95
Forme	polyédrique	polyédrique	pseudo-sphérique	pseudo-sphérique
Type de distribution*	bimodale	bimodale	monomodale	monomodale
Diamètre moyen (nm)	120*	60*	95*	<40*
	75 [#]	NA	90 [#]	<40 [#]
Diamètre min (nm)*	<2	2	55	15
Diamètre max (nm)*	420	230	200	90
SSA (m²/g)	24,8*	39,6*	35 [#]	38*
Cristallographie	Hexagonale [#]	Hexagonale [#]	Hexagonale *	Wurtzite [#] Hexagonale [#]
Pureté (%)[#]	>99,8	>99	>99	99,1
Couleur de la poudre	blanche	blanche	blanche	marron

III.1.2 Optimisation de la fabrication des films nanocomposites

Sachant que la dispersion des nanoparticules, la présence d'agglomérats dans les films et la qualité des dépôts des nanocomposites sont des paramètres critiques qui affecteront leurs propriétés finales, différents procédés ont été étudiés afin d'optimiser la dispersion des nanoparticules de BN dans la matrice PI. Ainsi, une étude de l'impact des techniques de dispersion par ultrasons a été réalisée. L'impact de surfactants a également été étudié. Pour minimiser la présence des agglomérats, nous avons eu recours à l'utilisation d'une micro-centrifugeuse. D'autres paramètres de procédé ont été considérés pour avoir des films de bonne qualité morphologique (traitement thermique des nanoparticules).

III.1.2.1 Sonication

Un moyen simple de vérifier la qualité de dispersion des nanoparticules dans le PAA est de regarder par microscopie optique la minimisation de la taille des agglomérats suite à l'utilisation de deux types de dispersion à ultrasons (bain et sonde). La Figure III. 13 présente des images en microscopie optique des mélanges de PAA/BN-4 pour une concentration de 1 wt% de BN dispersée 1 h par bain à ultrasons à 750 W (soit 0,37 W/cm³ appliqué sur le flacon) et par sonde à ultrasons à 300 W (soit 20 W/cm³ appliqué dans le flacon). On peut remarquer que dans le cas où ces mélanges sont dispersés à l'aide du bain à ultrasons, des agglomérats de taille allant de quelques μm jusqu'à plusieurs dizaines de μm sont visibles. En revanche, dans le cas où le même mélange est dispersé par la sonde à ultrasons, on peut remarquer la forte diminution de la taille des agglomérats ($<10\text{ }\mu\text{m}$). Suite à ces résultats la sonde à ultrasons a été employée pour tous les mélanges présentés ultérieurement.

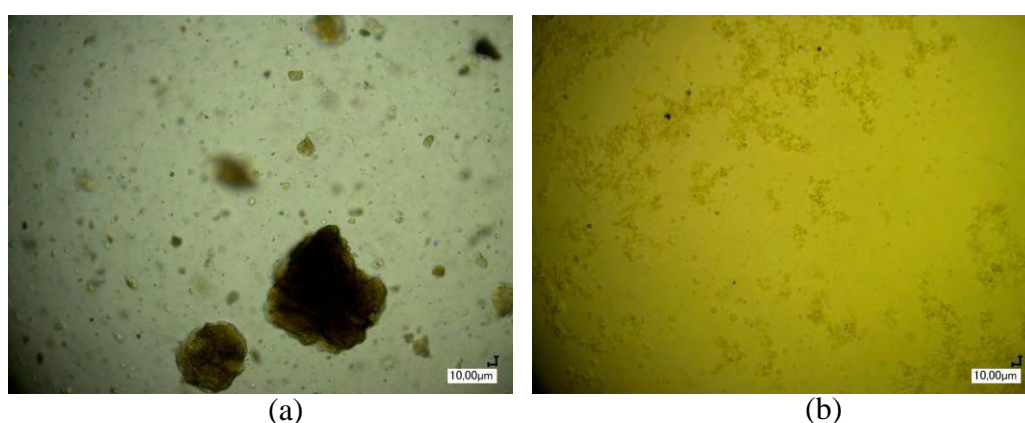


Figure III. 13 : Solutions de PAA/BN-4 pour une concentration de 1 wt% dispersée 1 h dans un bain à ultrasons à 750 W (a) et avec une sonde à ultrasons à 300 W (b).

Sur la Figure III. 13 (b), malgré la diminution de la taille des agglomérats, ils restent visibles et présents. Ajoutons à cela qu'à forts taux de chargement, les nanoparticules seront plus proches les unes des autres et auront tendance à s'agglomérer plus facilement. L'utilisation de moyens complémentaires à la sonde à ultrasons amenant à réduire la taille des agglomérats dans les films nanocomposites à forts taux de chargement, est nécessaire.

III.1.2.2 Traitements de surface

Des moyens tels que des traitements chimiques dits « surfactants » (solution acide ou basique) ont été envisagés. Ces traitements de surface ont tendance à empêcher les nanoparticules de se ré-agréger une fois dispersées par ultrasons en contrôlant le potentiel zéta (ζ), comme présenté au Chapitre I.

La Figure III. 14 (a) présente la distribution de la taille des nanoparticules de BN-4 (1 wt%) dispersée dans le PAA (10 g) avec et sans utilisation de surfactants de type acide (2 g d'acide formique CH_2O_2) et basique (2 g d'hydroxyde de sodium NaOH). On peut remarquer que dans le cas où aucun surfactant n'est ajouté au PAA (pH=7 du PAA), des agrégats de taille jusqu'à 200 nm sont présents dans la solution. On peut remarquer aussi qu'après ajout des surfactants, la distribution de taille des nanoparticules de BN-4 se dégrade et se décale vers des valeurs allant de 500 nm à 1500 nm dans le cas où l'acide formique est ajouté et des valeurs de 900 nm à 2200 nm dans le cas de l'hydroxyde de sodium. Des mesures complémentaires de potentiel ζ ont été réalisées sur ces mêmes mélanges. Les résultats obtenus montrent que la valeur du potentiel ζ chute de 42 mV à 3,4 mV et -14 mV en présence de l'acide et de la base respectivement. Cela nous permet de dire que l'ajout de CH_2O_2 et de NaOH font diminuer le potentiel ζ vers des valeurs inférieures à la limite de stabilité (± 30 mV). La force de répulsion inter-particules est donc également diminuée, tout en favorisant leur ré-agglomération. La Figure III. 14 (b) présente, quant à elle, la stabilité de la solution PAA/BN-4 (pH=7) en fonction du temps. Ainsi, on remarque que le diamètre moyen des nanoparticules varie peu dans le temps (60 min) évoluant entre 58 et 90 nm. Par ailleurs, la taille maximale de la distribution reste inférieure à 200 nm, ce qui est uniquement deux fois supérieur à celle des mêmes nanoparticules dispersées dans l'éthanol moins visqueux ($\eta_{\text{PAA}} \sim 100 \eta_{\text{éthanol}}$) (cf. Figure III. 1).

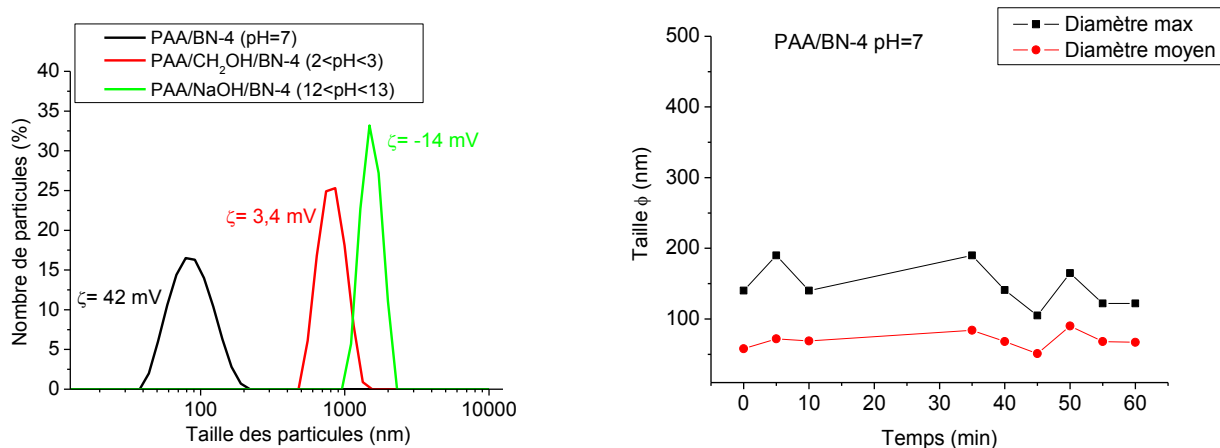


Figure III. 14 : Distribution de taille et potentiel ζ dans le PAA/BN-4 (1% wt) avec et sans traitement de surface (CH₂O₂ et NaOH) (a) et stabilité de la solution PAA/BN-4 (pH=7) en fonction du temps (b).

L'étape de traitement chimique des nanoparticules dans le PAA par des surfactants n'a donc pas été retenue par la suite.

III.1.2.3 Centrifugation à haute vitesse

Un autre moyen, qui permet de réduire la quantité et la taille des agglomérats dans le PAA en les faisant sédimenter à travers une force centrifuge, a été considéré. Le principe de la centrifugation est présenté sur la Figure III. 15. Il s'agit d'appliquer une force mécanique dans une direction grâce à une vitesse de rotation très élevée pour sédimenter les particules de taille micronique dans la direction de cette force.

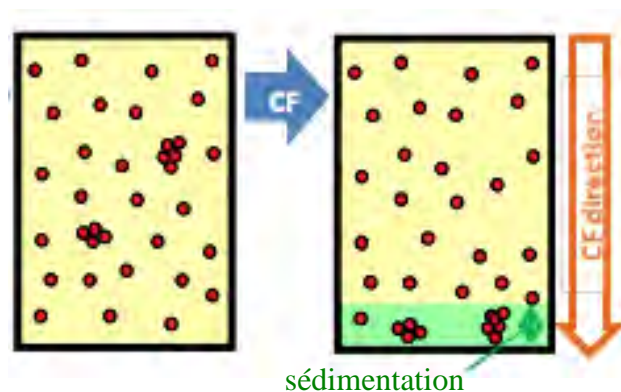


Figure III. 15 : Schéma de principe de la centrifugation et son effet sur la sédimentation des agglomérats [Kur 2010].

La Figure III. 16 présente des images d'une solution de PAA/BN-1 avant et après application de la centrifugation à une vitesse de 21 000 G (~ 14400 tr/min) pendant 25 minutes. On peut remarquer après centrifugation la décantation des agglomérats dans le fond du tube.

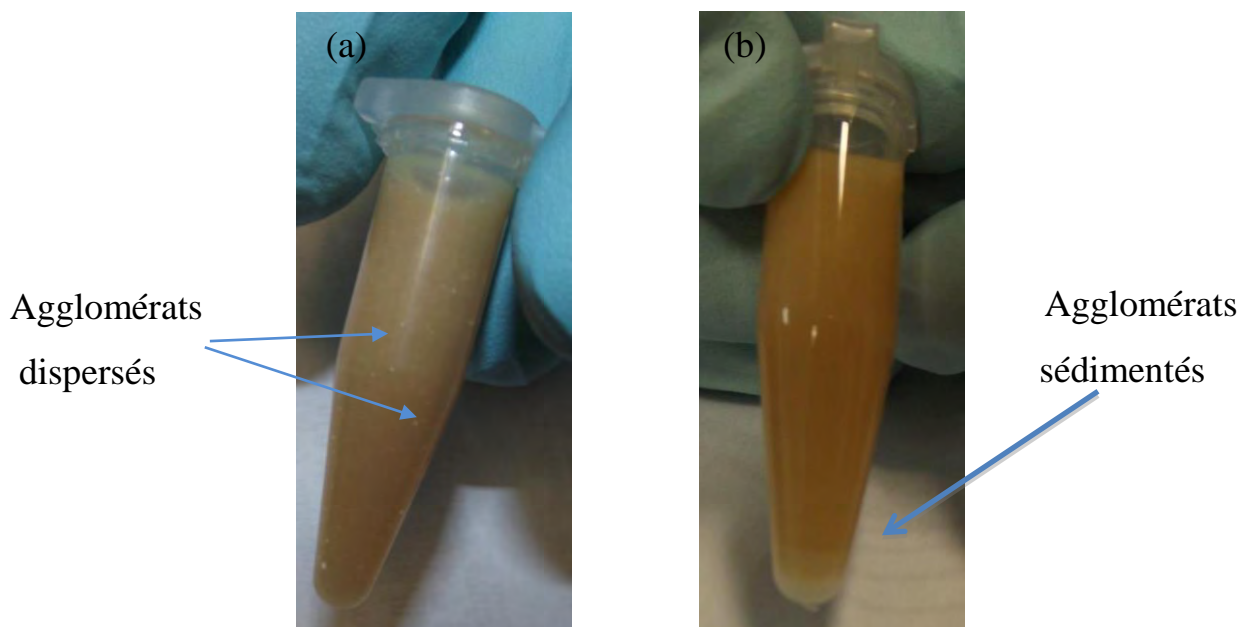


Figure III. 16: Solution de PAA/BN-1 (5 wt%) sans (a) et avec (b) utilisation de la centrifugation à 21 000 G pendant 25 min.

Afin de vérifier l'effet de la centrifugation sur la décantation des agglomérats, des images MEB après dépôts ont été prises pour des films réalisés à partir des solutions de PAA/BN-1 sans et avec centrifugation (cf. Figure III. 17). On peut remarquer la disparition des agglomérats de taille importante due à leur sédimentation durant le procédé de fabrication. Cette étape a été conservée par la suite pour la fabrication des films nanocomposites et les mêmes paramètres ont été appliqués pour la fabrication de tous les films de cette étude.

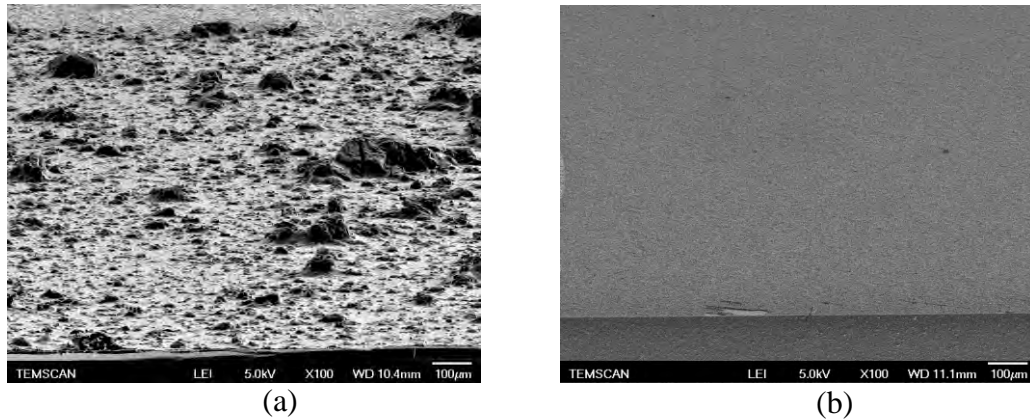


Figure III. 17 : Images MEB de films de PI/BN-1 (5%wt) préparés sans (a) et avec (b) utilisation de l'étape de la centrifugation.

III.1.2.4 Effets d'un traitement thermique des nanoparticules sur la morphologie des films nanocomposites

La Figure III. 18 présente des images MEB de la surface des films nanocomposites (synthétisés en utilisant le procédé optimisé de dispersion) pour les différents lots de nanoparticules ainsi que pour le PI non chargé.

On peut remarquer que l'état de surface de ces films dépend de la taille des nanoparticules utilisées pour leur fabrication. Elles révèlent une augmentation progressive de la rugosité quand la taille des nanoparticules augmente.

La Figure III. 19 présente des mesures de profil de surface sur ces mêmes échantillons obtenues par profilométrie mécanique. Le Tableau III. 2 présente les valeurs des paramètres R_a et R_q de rugosité extraites du profil de la surface des films. On peut remarquer d'après les profils et ce tableau que R_a et R_q sont très faibles dans le cas du PI non chargé (de l'ordre de 1 nm). Ces derniers augmentent à 29 nm et 40 nm pour le PI/BN-4 (42,1 %vol) et jusqu'à 181 nm et 233 nm dans le cas du PI/BN-2 (30 %vol). La surface des films nanocomposites est donc fortement affectée par la taille des nanoparticules utilisées durant leur fabrication.

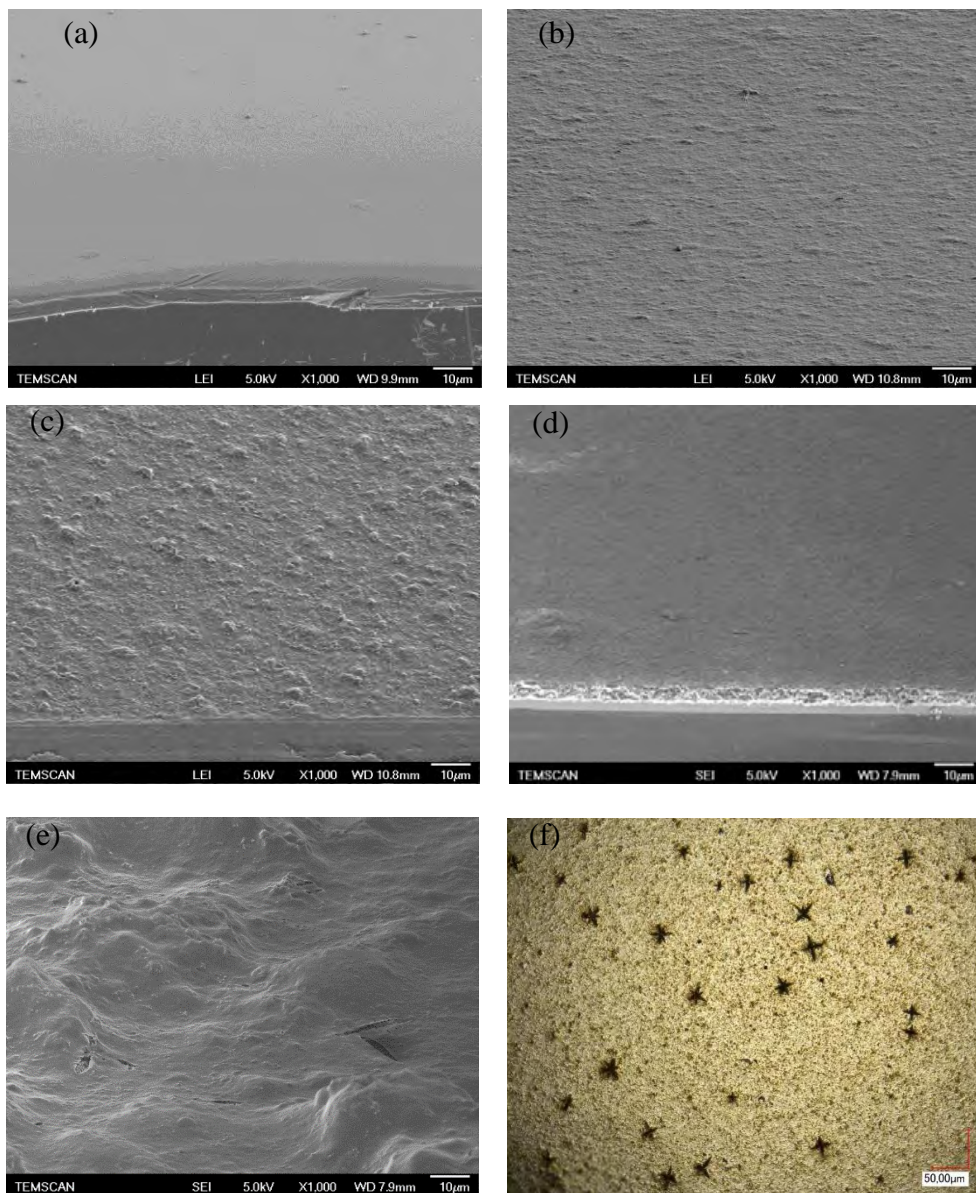


Figure III. 18: Images MEB du PI non chargé (a), PI/BN-1 (29,2 % vol) (b), PI/BN-2 (30 % vol) (c), PI/BN-3 (44,4 % vol) (d) et PI/BN-4 (42,1 % vol) (e) et image de microscopie optique du PI/BN-4 (42,1 % vol) (f).

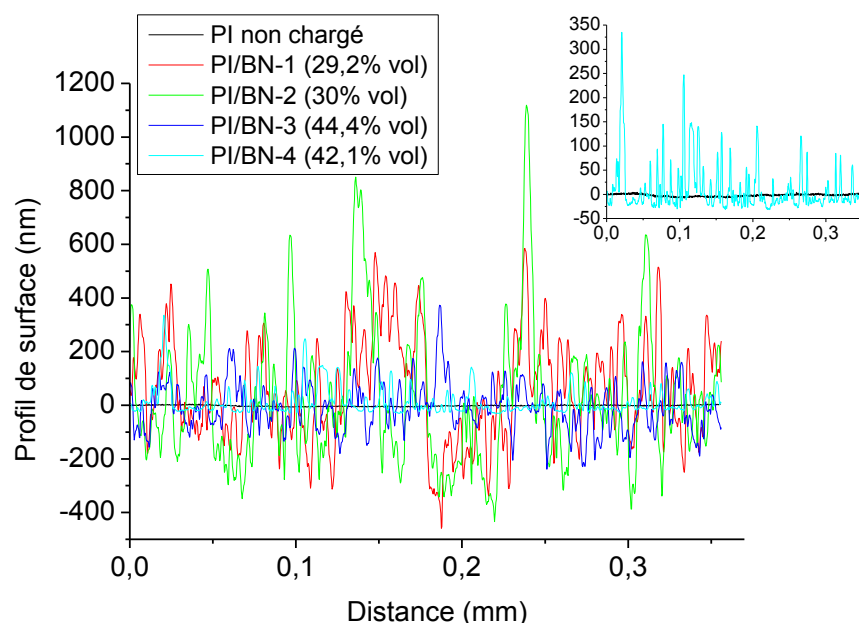


Figure III. 19: Profil de surface des différents échantillons PI/BN.

Cependant, on peut remarquer que la surface des films PI/BN-4 présente des fissures alors que pour les autres PI/BN une telle détérioration n'a pas été identifiée. Afin de mieux comprendre l'origine de ces fissures sur le PI/BN-4, différentes investigations ont été réalisées sur ce matériau.

Tableau III. 2 : Rugosité de surface des différents échantillons PI/BN.

Rugosité	PI non chargé	PI/BN-1 (29,2 % vol)	PI/BN-2 (30 % vol)	PI/BN-3 (44,4 % vol)	PI/BN-4 (42,1 % vol)
R_a (nm)	0,7	117	181	63	29
R_q (nm)	1	149	233	81	40

Une hypothèse pouvant expliquer l'apparition des fissures sur le PI/BN-4 pourrait impliquer la désorption de l'humidité (liaisons OH et H₂O) de la surface des BN-4 durant la polymérisation des films. En effet et comme on l'a déjà montré en se basant sur les analyses FTIR et ATG/SM, les nanoparticules BN-4 sont fortement chargées en OH et H₂O qui s'évaporent entre 100 °C et 400 °C. Hors durant le cycle de polymérisation des films (400 °C), ces impuretés auront tendance à s'évaporer à travers la matrice PI lui

imposant des contraintes mécaniques durant sa solidification. Les fissures pourraient alors provenir de cette évaporation induisant de telles contraintes.

Pour valider cette hypothèse et résoudre ce problème, un traitement thermique (recuit de séchage) du BN-4 a été introduit dans le procédé, afin de sécher l'humidité adsorbée à leur surface, avant leur insertion dans le PAA.

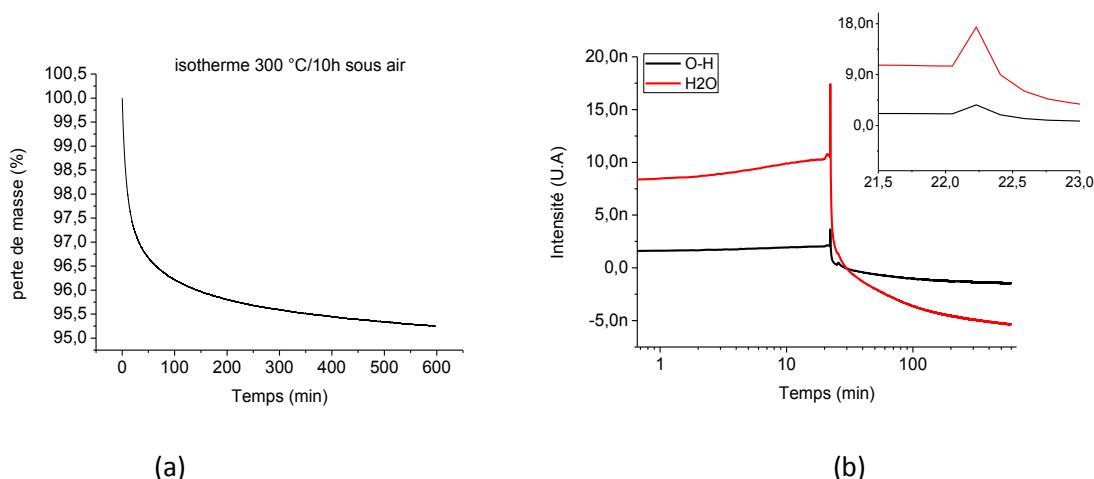


Figure III. 20 : ATG isotherme à 300 °C sous air sec (a) et spectrométrie de masse associée (b) sur les nanoparticules BN-4 pendant 10 h (rampe de montée de 10 °C/min).

D'après les résultats d'ATG/SM obtenus dans la gamme de températures 25-400 °C (Figure III. 11), une température de 300 °C a été choisie comme température de traitement thermique des nanoparticules BN-4 sous air. Afin d'évaluer le temps nécessaire pour sécher les nanoparticules à cette température, une ATG isotherme couplée à la spectrométrie de masse à 300 °C sous air pendant 10 heures a été réalisée (cf. Figure III. 20). Le temps « t=0 » correspond au temps où la température atteint 300 °C. Au bout de 2 h, une perte de masse de ~ 4% est observée et elle est de 4,8 % après 10 h. Ces pertes de masse sont liées aux liaisons O-H et H₂O selon les résultats de spectrométrie de masse (Figure III. 20 (b)). On observe particulièrement qu'un pic de désorption d'humidité apparaît entre 20 et 25 minutes. Ce qui représentera un temps minimal pour le traitement thermique. Le choix d'une durée de recuit de 2 heures a été retenu arbitrairement pour la suite pour le recuit de préséchage des BN-4 avant introduction dans le PAA.

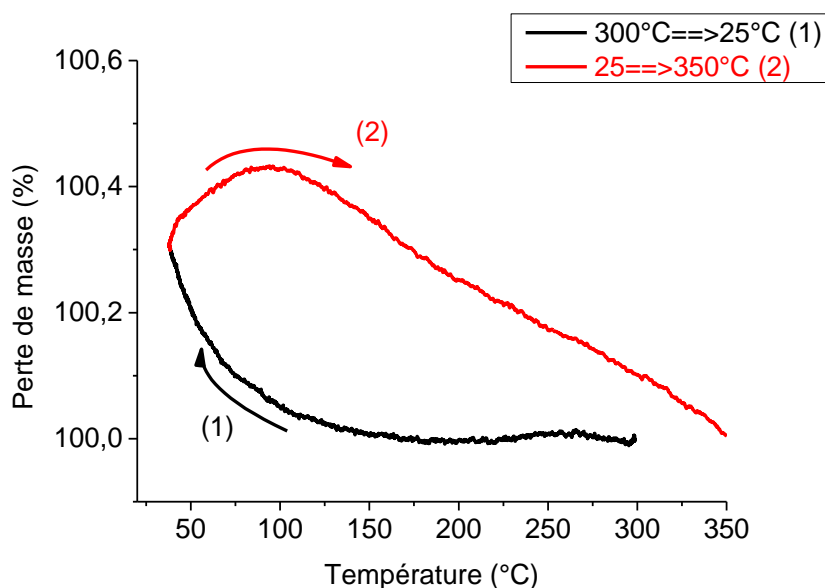


Figure III. 21 : Différents cycles thermiques appliqués sur les nanoparticules BN-4 préalablement séchées à 300 °C sous air.

La Figure III. 21 présente une analyse ATG en fonction de la température du BN-4 séchées (300 °C/2h) sous air durant le cycle de refroidissement (1) de 300 °C jusqu'à 25 °C (rampe de -5 °C/min) ainsi que durant un nouveau cycle de chauffe (2). Une augmentation de la masse des nanoparticules de 0,3% est observée pendant le refroidissement. Celle-ci démarre à partir des températures inférieures à 150 °C. Durant le cycle de chauffe de 25 °C à 350 °C (rampe de +10°C/min), on peut remarquer que la masse continue d'augmenter de l'ordre de 0,1% supplémentaire en dessous de 100 °C. Au-dessus de 100 °C, la reprise de masse rediminue pour tendre vers 0%. Cela traduit une recondensation faible d'humidité à la surface des nanoparticules qui montre l'importance de les manipuler rapidement après leur séchage.

Nous verrons par la suite (cf. Chapitre 4) que cette faible réadsorption impactera les résultats électriques et qu'un second traitement thermique de séchage des films PI/BN sera nécessaire avant les mesures.

Le résultat sur la morphologie des films élaborés en utilisant des nanoparticules BN-4 traitées thermiquement (300 °C/2h) est présenté sur la Figure III. 22. On peut remarquer la disparition des fissures après ce séchage. Cela confirme que l'origine de ces fissures était bien liée à l'humidité provenant des nanoparticules BN-4.

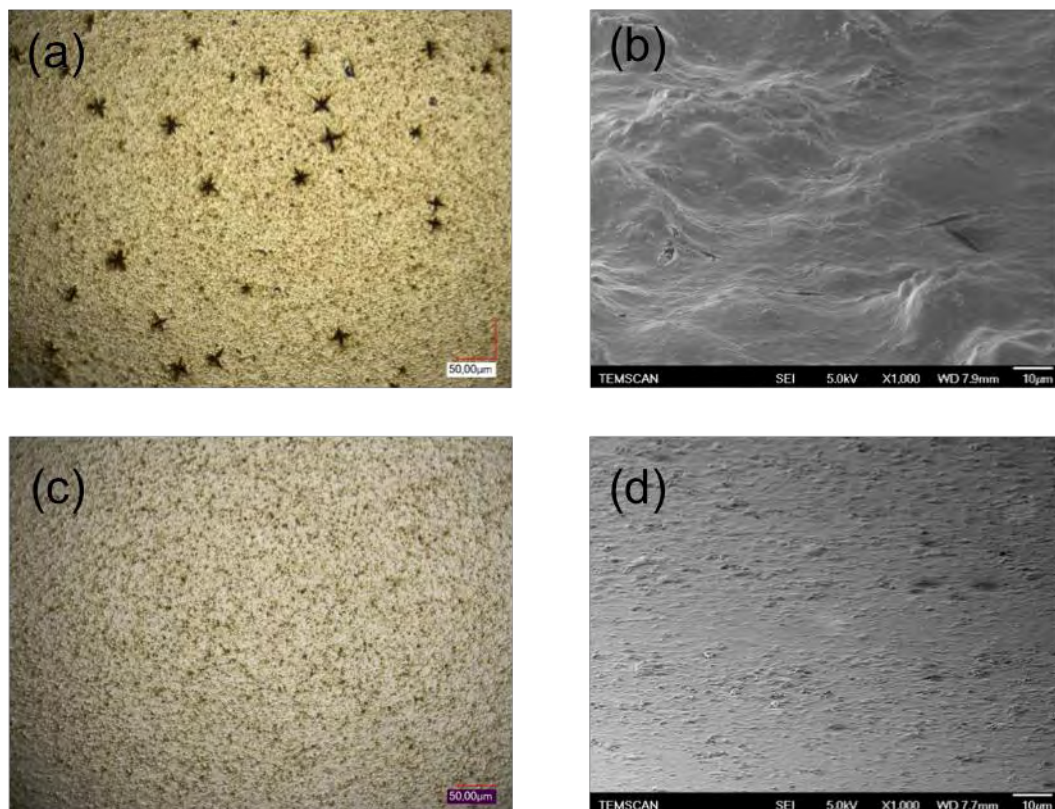


Figure III. 22 : Images surfaciques par microscopie optique et MEB des films PI/BN-4 (42,1 % vol) préparées à l'aide de : nanoparticules non séchées (a, b) et séchées à 300 °C/ 2 h (c, d).

La très faible reprise d'humidité des nanoparticules (~0,4%) après leur séchage à 300°C/2h ne semble pas affecter la morphologie des films.

III.1.3 Densité massique et volumique des films PI/BN

D'après les mesures de masse volumique (cf. Chapitre 2), on peut remonter à la concentration massique en particules de BN (%wt) dans la matrice PI en utilisant l'équation II.2. De même, la concentration volumique (%vol) peut être déduite à travers l'équation II.3. Le Tableau III. 3 présente les dénominations des différents échantillons préparés ainsi que leur concentration massique et volumique en BN.

D'après les valeurs obtenues, on peut remarquer que les taux de chargement pour les PI/BN-1 et PI/BN-2 n'excèdent pas des valeurs de 30 %vol de BN. La raison est qu'avec des densités de ces particules plus élevées que celles des BN-3 et BN-4, il est difficile de charger la matrice davantage tout en conservant une bonne dispersion des nanoparticules à l'intérieur des films nanocomposites.

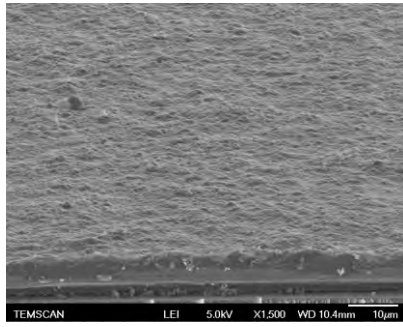
Tableau III. 3 : Différents PI/BN fabriqués et leur taux de chargement massique et volumique.

Taux de chargement	PI/BN-1				PI/BN-2				PI/BN-3				PI/BN-4			
%wt	3,7	15,9	29,2	39,0	13,0	14,2	34	40,5	6,1	16,7	47	51,4	2,1	25,5	49	63,8
%vol	2,3	10,8	21,0	29,2	8,6	9,4	24	30	4,8	13,5	40	44,4	1,6	20,6	42,1	57,2

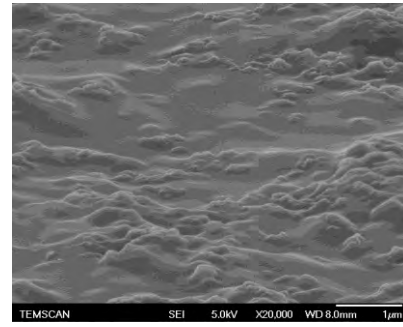
En comparaison, les PI/BN-3 et PI/BN-4 ont pu être chargés jusqu'à plus de 40 %vol. Un essai de chargement jusqu'à 57,2 %vol dans le cas du PI/BN-4 a été réalisé également.

III.1.4 Images MEB et TEM des différents nanocomposites fabriqués

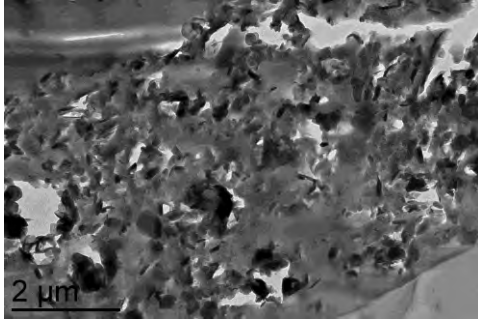
Les Figures III. 22, III. 23, III. 24 et III. 25 présentent les images MEB et TEM des PI/BN-1 (29,2%vol), PI/BN-2 (30%vol), BN-3 (44,4%vol) et BN-4 (42,1%vol), respectivement. On peut remarquer que les échantillons fabriqués en utilisant les nanoparticules ayant une faible distribution de taille et pseudo-sphériques (PI/BN-3 et PI/BN-4) ont une meilleure qualité de dispersion en comparaison avec ceux fabriqués en utilisant les nanoparticules de plus large distribution de taille et polyédriques (PI/BN-1 et PI/BN-2). D'après les images TEM des films PI/BN-1 et PI/BN-2, on peut remarquer que la plus grande taille d'agrégats présents est de 1 μm et de 1,5 μm , respectivement. En revanche, les agrégats ne dépassent pas 500 nm pour le PI/BN-3 et 200 nm dans le cas du PI/BN-4. D'après ces résultats, on peut remarquer que le choix des nanoparticules de petite taille est indispensable et se justifie afin d'avoir des agrégats de taille relativement faible vis-à-vis de l'épaisseur des films (3-5 μm).



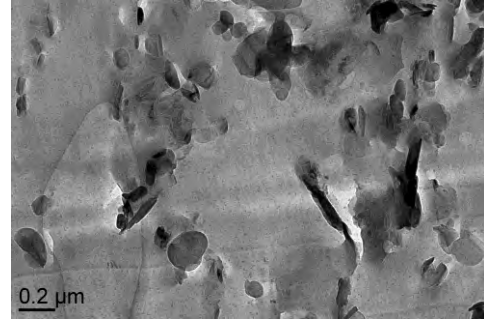
(a)



(b)

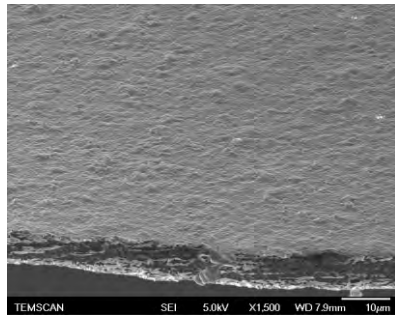


(c)

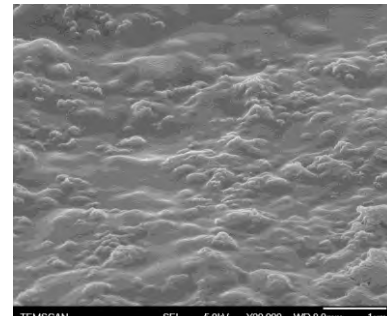


(d)

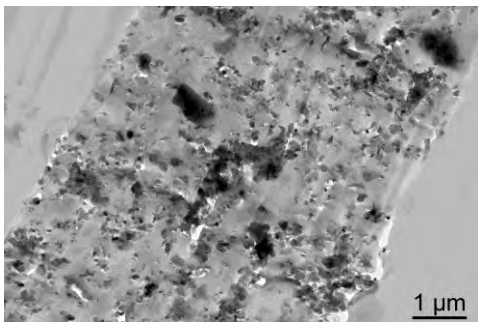
Figure III. 23 : Image MEB (a, b) et TEM (c, d) du PI/BN-1 (29,2% vol) à différentes échelles.



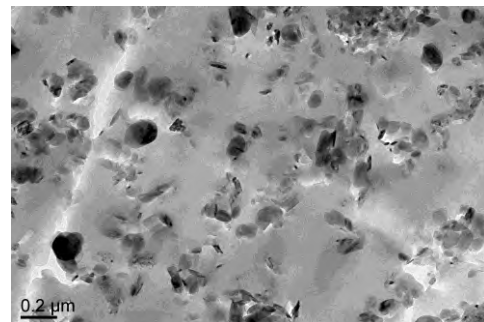
(a)



(b)

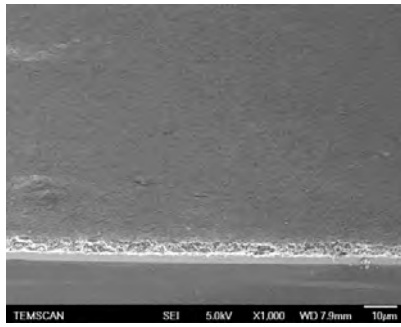


(c)

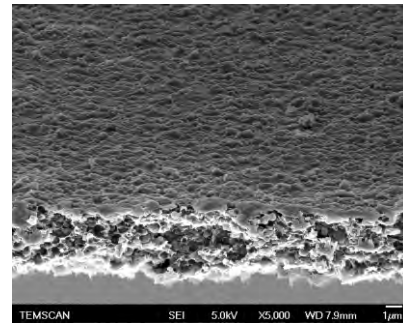


(d)

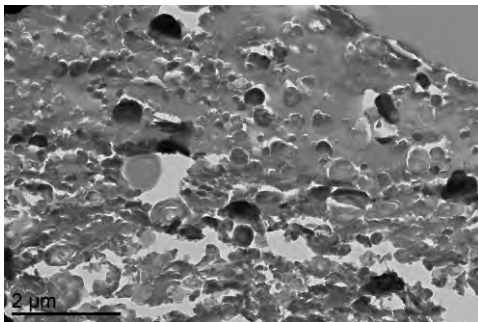
Figure III. 24 : Images MEB (a, b) et TEM (c, d) du PI/BN-2 (30% vol) à différentes échelles.



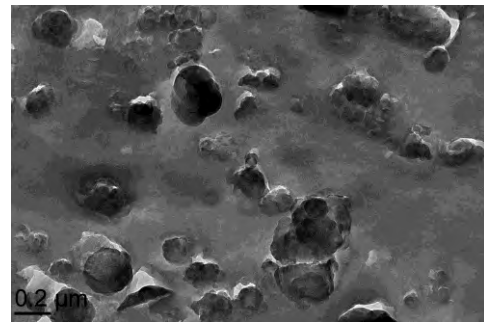
(a)



(b)

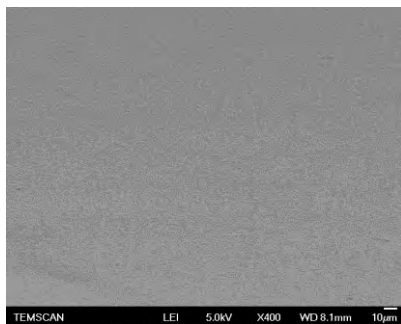


(c)

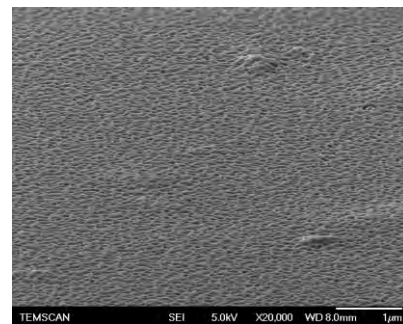


(d)

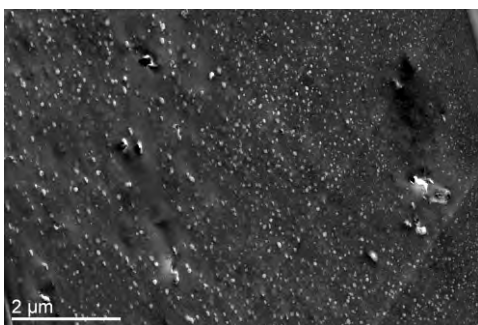
Figure III. 25 : Image MEB (a, b) et TEM (c, d) du PI/BN-3 (44,4% vol) à différentes échelles.



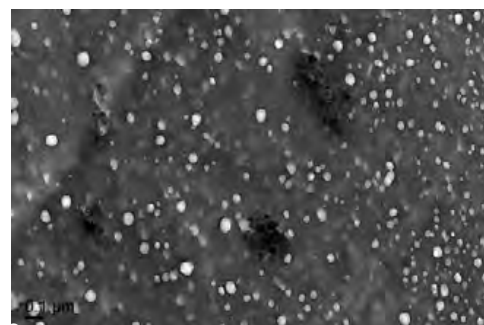
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III. 26 : Image MEB (a, b) et TEM (c, d) du PI/BN-4 (42,1% vol) à différentes échelles.

III.2 Conductivité thermique des films PI/BN

Cette étude a été réalisée dans le cas des PI/BN-1 et PI/BN-4 uniquement afin de vérifier l'impact de la taille des nanoparticules sur la conductivité thermique. Pour déterminer la conductivité thermique, la mesure de la capacité calorifique (C_p) du PI, BN-1, BN-4 et des films PI/BN a été tout d'abord effectuée. Le Tableau III.4 résume les différents résultats obtenus pour la capacité calorifique (C_p).

Tableau III. 4 : Capacité calorifique mesurée pour les différents matériaux utilisés.

	PI	BN-1	BN-4	PI/BN-1				PI/BN-4			
% vol de BN	-	100	100	2,4	10,8	21	29,2	1,6	20,6	42,1	57,2
C_p (J/g.°C)	1,09	0,78	0,85	1,08	1,04	1	0,96	1,08	1,03	0,97	0,94

D'après les valeurs de capacité calorifique obtenues, on peut remarquer que la capacité calorifique du BN-1 (0,78 J/g.°C) est inférieure à celle du BN-4 (0,85 J/g.°C) et que ces deux valeurs sont inférieures à celle du PI (1,09 J/g.°C). On peut remarquer que les valeurs obtenues expérimentalement pour les BN et pour le PI non chargé sont en bon accord avec celles trouvées dans la littérature [Dupont, SCEA]. De plus, on peut remarquer que la capacité calorifique mesurée sur les films nanocomposites est comprise entre la valeur du BN et celle du PI.

Les mesures de conductivité thermique ont été obtenues par la méthode photothermique décrite au Chapitre 2. Avant d'effectuer les mesures sur les films nanocomposites, la conductivité thermique a été mesurée sur le PI non chargé. L'évolution du profil temporel de température du capteur thermique déposé sur le film de PI non chargé et sa modélisation sont présentées sur la Figure III. 27. On peut remarquer que le modèle corrèle bien avec la courbe expérimentale. La conductivité thermique λ_{th} obtenue dans le cas du PI non chargé est de 0,21 W/m.K. Cette valeur de conductivité thermique relativement faible est en bon accord avec celles mesurées pour d'autres PI dans la gamme 0,16 à 0,22 W/m.K [Li 2011a, Li 2011b, Xie 2004].

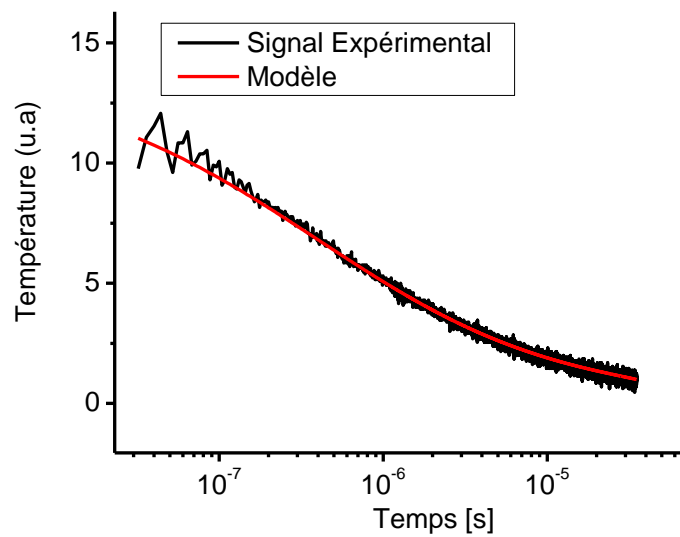


Figure III. 27 : Evolution de la température du capteur thermique en fonction du temps et sa modélisation dans le cas du PI non chargé.

La même méthode de mesure a été appliquée sur les différents films de PI/BN-1 et PI/BN-4. Les résultats sont présentés sur la Figure III. 28. Dans le cas des films PI/BN-1, une augmentation significative de la conductivité thermique est observée en augmentant le taux de chargement en volume de BN-1. Celle-ci augmente de 0,21 W/m.K pour le PI non chargé jusqu'à 0,56 W/m.K pour un chargement de 29,2 %vol, soit une amélioration d'un facteur d'environ 2,7. Cette valeur de λ_{th} , obtenue pour un film de PI chargé en nanoparticules de BN-1, semble en accord avec celle mesurée par Li *et al*, qui ont obtenu une conductivité thermique égale à 0,47 W/m.K en chargeant le PI (PMDA-BisAPAF-ODA) à 30 %wt. de BN de taille similaire [Li 2011a, b]. Cependant, de telles valeurs de λ_{th} restent relativement faibles par rapport à celle trouvée en chargeant le PI à 30 %wt. en microparticules de BN de 1 μm ($\lambda_{th} = 1,2$ W/m.K) [Li 2011b]. Cela s'explique par l'effet de la plus petite taille des nanoparticules qui permettent un transport des phonons sur de plus courtes distances et qui présentent de plus grandes résistances thermiques d'interface.

En revanche, la conductivité thermique du PI/BN-4 (films élaborés avec des nanoparticules séchées à 300 °C/2 h) présente, quant à elle, deux comportements différents. Le premier est décrit par une diminution inattendue de la conductivité thermique pour des taux de chargement faibles inférieurs à 20,6 %vol. Celle-ci décroît

de 0,21 à 0,12 W/m.K. Le second comportement apparaît à travers une augmentation de la conductivité thermique en augmentant le taux de chargement en BN-4 au-dessus de 20,6 %vol. Elle augmente alors de 0,12 W/m.K jusqu'à 0,25 W/m.K pour une concentration de 57,2 %vol.

En comparant les résultats obtenus pour les PI/BN-1 et les films de PI/BN-4 à taux de chargement en volume quasi-constant, on peut voir l'effet de la taille des nanoparticules sur l'amélioration de la conductivité thermique. En effet, plus la taille des nanoparticules est grande plus la conductivité thermique des PI/BN est élevée à taux de chargement en volume identique. Des résultats similaires ont été observés par Li *et al.* [Li 2011b]. Les images TEM (cf. Figure III. 23) dans le cas du PI/BN-1 (120 nm) montrent aussi des agrégats de plus grande taille (1 μ m) ce qui va également dans le sens d'un meilleur transport des phonons dans ces films. De plus, la forme polyédrique des nanoparticules BN-1 pourrait favoriser une plus grande conductivité thermique des films PI/BN-1 par rapport aux PI/BN-4 où la forme des nanoparticules est quasi-sphérique.

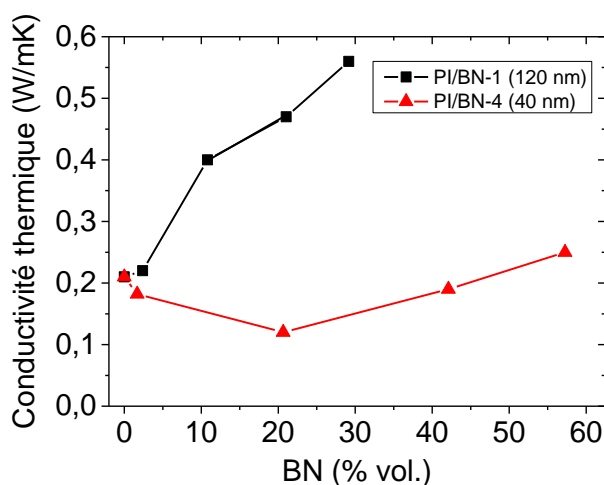


Figure III. 28: Conductivité thermique λ_{th} des films PI/BN-1 et PI/BN-4 en fonction du taux de chargement.

Cependant, cela n'explique pas le comportement « anormal » (i.e. diminution) de la conductivité thermique obtenu pour les films PI/BN-4 à faible taux de chargement.

D'autres auteurs ont pu observer ce comportement dans d'autres matériaux nanocomposites [Bai 2006, Eve 1992, Liz 2012, Nan 1997]. En effet, dans un matériau

nanocomposite, les propriétés finales du composite sont affectées par la présence des renforts et de l'interface qui les entourent. L'interface génère une résistance thermique entre le renfort et la matrice. Cette résistance est égale à $R_B = \frac{\Delta T}{Q}$, où ΔT et Q sont respectivement la différence de température et le flux de chaleur à l'interface. Les premières mesures de la résistance thermique d'interface ont été effectuées par Kapitza en 1941 [Kap 1941], ces expériences sur les interfaces métal-liquide, maintenant connues sous le nom de la limite de Kapitza, sont devenues la base de la théorie du développement de la résistance R_B . L'interface solide-liquide étudié par Kapitza est encore un point de référence important, cette théorie est encore utilisée et appliquée dans le cas des interfaces solide-solide. Une mise à jour de ce modèle théorique de R_B , est donnée dans un article par Swartz et Pohl [Swa 1989] qui a également présenté des résultats expérimentaux minutieux sur la résistance thermique d'interface solide-solide métal-céramique

La résistance thermique est définie par $a_k = R_B \lambda_{th}$, où λ_{th} est la conductivité thermique de la matrice et a_k est le rayon de Kapitza [Kap 1941]. Si le rayon de la nanoparticule a est inférieur au rayon de Kapitza a_k , la conductivité thermique du composite sera inférieure à celle de la matrice, comme R_B est dépendant de la surface spécifique et donc de la taille des nanoparticules, a_k sera également dépendant de a . Sur la base de ces théories, Hasselman *et al.* et Benvensite *et al.* ont proposé deux modèles décrivant la dégradation de la conductivité thermique pour des faibles concentrations de nanoparticules dans une matrice polymère [Has 1987, Ben 1987]. Every *et al.* Ordonez-Miranda *et al.* ont proposé, quant à eux, un modèle adapté aux forts taux de chargements [Eve 1992, Ord 2012]. D'après cette théorie et à faibles taux de chargement, le BN-4 étudié dans nos travaux présenterait un rayon moyen ($a=20$ nm) inférieur au rayon de Kapitza, ce qui peut expliquer la diminution de conductivité thermique obtenue en dessous de 20 %vol. L'augmentation de λ_{th} à forts taux de chargement (>20 %vol), remontrant un comportement plus attendu, pourrait s'expliquer alors par la formation d'agrégats de BN-4 au sein de la matrice PI (augmentation du rayon moyen des nanoparticules $a \sim 50$ nm) diminuant ainsi la surface spécifique des nanoparticules (diminution de R_B) et par la même le rayon de Kapitza.

La Figure III. 29 présente les résultats de conductivité thermique obtenus expérimentalement ainsi que leur modélisation. Les modèles utilisés ici sont ceux de Maxwell, Bruggman, Hamilton, Hasselman et Nan (cf. Annexe 3) [Fri 1924, Bru 1935,

[Ham 1960, Ham 1962, Nan 1997, Has1987]. Afin de calculer les valeurs de conductivité thermique des PI/BN suivant les différents modèles théoriques, les conductivités thermiques du PI et des BN ont été considérées $\lambda_{PI} = 0,21 \text{ W/m.K}$, $\lambda_{BN} = 30 \text{ W/m.K}$ [SCEA] pour le BN-1 et pour le BN-4. On peut remarquer que dans le cas du PI/BN-1 (cf. Figure III. 29 (a)), les valeurs de conductivité thermique obtenues expérimentalement pour des fortes concentrations en BN-1 ne suivent pas les modèles de Maxwell et Bruggman qui ne considèrent ni l'effet de la forme des nanoparticules, ni les interactions interparticules (à fort taux de chargement).

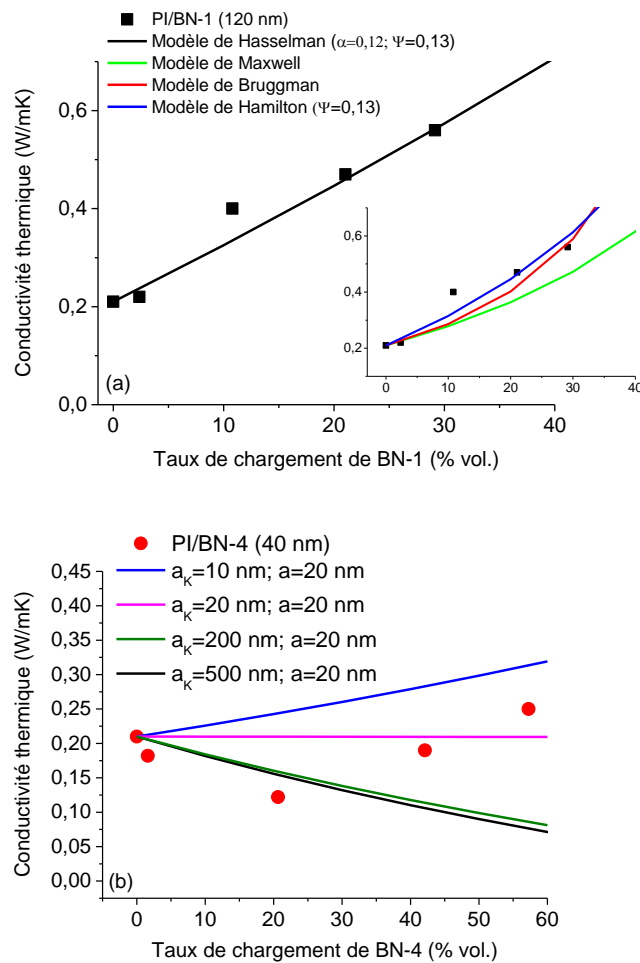


Figure III. 29 : Modélisation de la conductivité thermique des films PI/BN-1 (a) et PI/BN-4 (b).

Le modèle théorique de Hamilton (sphéricité faible $\psi=0,13$; cf. Annexe.3) prenant en compte le facteur de forme des particules semble se rapprocher davantage des résultats expérimentaux. Cependant, le modèle de Hasselman qui considère à la fois la sphéricité ($\psi=0,13$) et la résistance thermique d'interface ($\alpha = a_k/a_{BN-1} = 0,12$) décrit le mieux le comportement du PI/BN-1 (cf. Annexe 3). D'après la modélisation, et on considérant

un rayon moyen a_{BN-1} des nanoparticules BN-1 égal à 60 nm (cf. Tableau III.1), on peut déduire dans ce cas un rayon de Kapitza $a_k=7$ nm. Cette valeur de a_k est inférieure au rayon de nanoparticules de BN-1 ce qui confine la résistance thermique d'interface à l'intérieur de ces nanoparticules. Cela conduit à une augmentation attendue de la conductivité thermique. Un tel rayon est associé à une faible résistance thermique d'interface $R_B = 33 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{K/W}$.

Dans le cas du PI/BN-4, les modèles théoriques standards (Maxwell, Bruggman et Hamilton) ne permettent pas de décrire les valeurs de conductivité thermique obtenues expérimentalement. En effet, la théorie décrite ci-dessus qui explique la diminution de la conductivité thermique (théorie de Kapitza) par l'existence d'une résistance thermique d'interface n'est pas prise en compte dans ces modèles. Alors nous avons utilisé le modèle de Hasselman afin de décrire la décroissance de la conductivité thermique du PI/BN-4 à faible taux de chargement.

La Figure III. 29 (b) présente les résultats du modèle de Hasselman appliqué au PI/BN-4 pour différents rayons de Kapitza compris entre 10 et 500 nm. On remarque que si $a_k < a_{BN-4}$ la conductivité thermique serait croissante avec le taux de chargement, si $a_k = a_{BN-4}$ elle resterait constante et si $a_k > a_{BN-4}$ elle diminuerait. Cependant, on remarque rapidement une saturation des résultats pour $a_k \gg a_{BN-4}$. Ce modèle présente ainsi lui aussi une limite dans sa description physique des résultats expérimentaux. Nous pouvons donc simplement dire que le rayon de Kapitza $a_k \geq 500 \text{ nm} > a_{BN-4} = 20 \text{ nm}$ (nanoparticules non agrégées, cf. Figure III.29 (a)). Cette valeur de $a_k = 500 \text{ nm}$ (même si uniquement minorante) permet d'estimer une valeur de résistance thermique d'interface $R_B \geq 2380 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{K/W}$, bien supérieure à celle obtenue dans le cas du PI/BN-1.

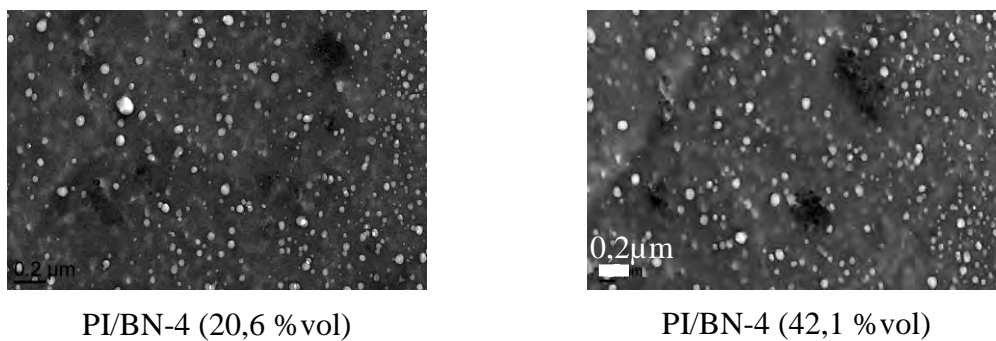


Figure III. 30 : Images TEM des PI/BN-4 (20,6 et 42,1 % vol).

Finalement, pour des taux de chargement $>20,6$ %vol, on peut observer l'augmentation du diamètre apparent des nanoparticules de BN-4 à travers la formation de petits agrégats de l'ordre de 200 nm (cf. Figure III. 30 (b)). En considérant cette donnée ($a \sim 100$ nm), l'augmentation de la conductivité thermique du PI/BN-4 a été interpolée de façon précise pour une valeur de $a_k=12$ nm à partir d'un nouveau $\lambda_{th} = 0,12$ W/mK, ce qui est en accord avec le comportement observé. Une valeur plus petite de R_B est ainsi obtenue autour de 100×10^{-9} m²K/W.

Aux vues de l'ensemble de ces résultats, il apparaît aujourd'hui difficile (voire physiquement impossible) de pouvoir améliorer la conductivité thermique du PI avec des nanoparticules sphériques de BN de taille <100 nm.

III.3 Conclusion

Ce chapitre a présenté dans un premier temps la caractérisation des propriétés physico-chimiques des différents lots de nanoparticules de BN utilisées pour la fabrication des films PI/BN. Cette étude nous a permis de définir les distributions de taille des nanoparticules ainsi que leur diamètre moyen, leur forme, la cristallographie précise de chacune d'elles ainsi que leur hydrophilie initiale.

Dans un second temps, le procédé de fabrication des films nanocomposites a été présenté en expliquant les différentes étapes permettant d'optimiser la dispersion et la qualité morphologique des films. Le problème majeur rencontré dans le procédé de fabrication a été la présence d'agrégats dans la matrice, qui a été résolu par sédimentation à l'aide de forces de centrifugation. Un second problème rencontré, et spécifique aux films PI/BN-4, implique l'apparition de fissures à la surface des films liées à la forte présence d'humidité (liaison OH et H₂O) en surface des nanoparticules BN-4. L'application d'un pré-recuit de séchage des nanoparticules BN-4 a permis l'élimination des fissures à la surface de ces films.

Dans un troisième temps, la conductivité thermique des films PI/BN-1 et PI/BN-4 a été étudiée en fonction du taux de chargement. Ainsi, une augmentation de la conductivité thermique à 25 °C dans le cas des films PI/BN-1 de 0,21 W/m.K jusqu'à 0,56 W/m.K en le chargeant jusqu'à 29,2 %vol a été obtenue. Celle des films PI/BN-4 a présenté, quant à elle, une faible augmentation ainsi que deux comportements différents : un premier comportement inattendu où cette propriété se dégrade à faible

taux de chargement, et un second où elle s'améliore pour des taux supérieurs à 20 %vol. La diminution à faible taux a été expliquée par la présence d'une résistance thermique à l'interface nanoparticule/PI très grande liée à la faible taille des nanoparticules BN-4 à faible concentration volumique. Cette résistance semble diminuer en augmentant le taux de chargement à travers la formation d'agrégats expliquant l'amélioration de la conductivité thermique au-dessus de 20 %vol.

Cependant, il apparaît difficile (voire impossible) de pouvoir améliorer la conductivité thermique du PI avec des nanoparticules de BN de taille <100 nm.

Dans le chapitre suivant, les propriétés électriques et diélectriques des nanocomposites seront présentées à haute température et comparées à celles du PI non chargé. Ensuite, l'effet du taux de chargement en BN suivi de l'effet de la taille des nanoparticules sur ces propriétés seront étudiés. Finalement, une modélisation des mécanismes de conduction sera apportée dans chaque cas et les résultats seront discutés du point de vue de la physique des diélectriques.

Chapitre IV : Propriétés électriques des films PI/BN nanocomposites

Ce chapitre a pour objectif de présenter l'effet de l'ajout de nanoparticules de BN sur les propriétés électriques de la matrice polyimide (PI), notamment à haute température ($>200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Il débutera par un rappel du comportement électrique du PI à faible et fort champ et haute température. Ce rappel sera suivi d'une large étude des courants transitoires dans le PI à haute température ($200\text{-}350\text{ }^{\circ}\text{C}$), afin de mieux comprendre l'origine du transport de charges conduisant à la dégradation électrique du PI. Dans un second temps, et après l'étude de l'effet néfaste de l'humidité dans les films nanocomposites, les différentes propriétés électriques du film PI/BN-4 (42,1 %vol) seront présentées et comparées avec celles de la matrice PI. Une étude des mécanismes de conduction dominants sera réalisée. Finalement, l'effet du taux de chargement en nanoparticules de BN dans le polyimide ainsi que l'influence de la taille des nanoparticules sur les propriétés électriques seront ensuite détaillés.

IV.1 Comportement électrique du polyimide à haute température

IV.1.1 Etat de l'art

Le comportement électrique du polyimide à haute température ($>200\text{ }^{\circ}\text{C}$) à faible et fort champ a été étudié antérieurement [Dia 2007a, Kha 2011, Neu 1989]. Durant leurs travaux sur le polyimide à faible champ et haute température, Diahm *et al.* [Dia 2007a] ont montré la présence d'une polarisation aux électrodes (appelée aussi relaxation de la charge d'espace) au-dessus de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette relaxation d'amplitude importante apparaît suite à une dispersion des porteurs de charge mobiles aux basses fréquences, suivie de leur accumulation aux interfaces volume/électrode. Les porteurs accumulés constituent alors un dipôle de taille gigantesque (dipôle macroscopique) qui induit une forte variation de la permittivité, des pertes diélectriques et de la conductivité DC. Une conductivité DC entre 4×10^{-13} et 10^{-8} S/cm a été mesurée dans la gamme $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ainsi que des densités de charges intrinsèques évoluant de 10^{14} à $4\times 10^{16}\text{ charges/cm}^3$ [Dia 2012a].

De même, des études à haute température et fort champ ont été achevées sur le polyimide pour différentes épaisseurs [Dia 2010, Dia 2011b]. Les résultats montrent une

dégradation de la rigidité diélectrique tout en augmentant l'épaisseur des films. Cela a été expliqué par l'augmentation de la présence d'ions H^+ provenant de l'ionisation de groupements carboxyles ($COOH$). Ces groupements, issus des résidus des précurseurs du PI, se trouvent en plus grande quantité dans les films quand leur épaisseur augmente car ils se convertissent plus difficilement durant le procédé d'imidisation du PI.

Dans ce qui suit, et pour mieux comprendre l'origine du transport de charges, une étude basée sur les mesures des courants transitoires dans le PI à haute température et en fonction de la polarité a été réalisée.

IV.1.2 Courants transitoires dans le PI sous fort champ

La présente les mesures de courants de polarisation sur un film de polyimide de $4\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur pour différentes températures jusqu'à 1000 secondes sous un champ électrique de $1,5\text{ MV/cm}$ (polarisation positive sur Au (+) et polarisation négative sur substrat acier inoxydable (-)).

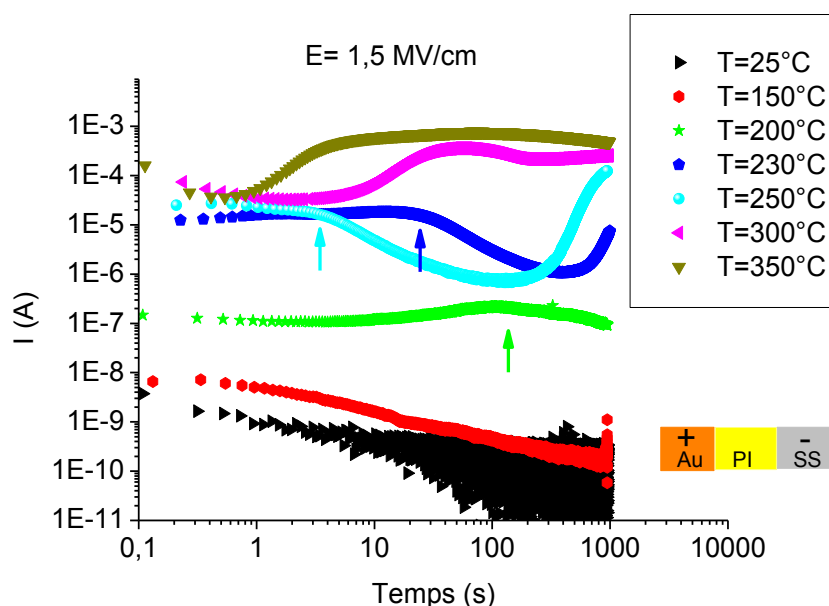


Figure IV. 1 : Courants de polarisation dans le PI à différentes températures pour un champ de $1,5\text{ MV/cm}$ en polarité positive (Au(+) et SS(-)). Les flèches correspondent aux pics de courant.

On peut observer que les courants mesurés pour des températures inférieures à 200°C présentent des comportements normaux. Ces courants sont décroissants au cours du temps et typiques de l'orientation dipolaire (pente de l'ordre de $-0,5$). À partir de 200°C ,

le comportement de ces courants change et un pic de courant apparaît après 100 secondes de mesure. Ce même pic se décale vers les temps les plus faibles quand la température augmente. Il reste visible jusqu'à 250 °C vers 5 secondes et il disparaît au-delà de cette température vers les temps inférieurs à 0,1 seconde. Après l'apparition de ce pic, le courant décroît pour atteindre un minimum et une deuxième montée de courant apparaît, saturant à une valeur proche de 3×10^{-4} A.

Afin de mieux comprendre l'origine de ces phénomènes, des mesures de courants de polarisation complémentaires ont été réalisées sur le PI.

La Figure IV. 2 présente les courants de polarisation dans les films de PI à 250 °C sous champs constant entre 0,1 MV/cm et 2 MV/cm et pour des polarités positive (Au(+) et SS(-)) et négative (Au(-) et SS(+)).

Pour une polarité du champ positive (Figure IV. 2 (a)), on remarque qu'à 0,1 MV/cm et pour des temps supérieurs à 400 secondes, le courant présente une remontée. En augmentant l'amplitude du champ, on observe que cette remontée se traduit par l'apparition d'une bosse de courant vers 150 s pour 0,5 MV/cm qui se décale vers des temps plus courts à 14 s et 3 s pour des champs de 1 MV/cm et 1,5 MV/cm, respectivement. Une fois ces bosses de courant passées, on observe également un deuxième phénomène de ré-augmentation du courant qui tend vers des valeurs de 10^{-4} A pour les plus forts champs. A 2 MV/cm, il est à noter que l'échantillon a claqué dès l'application de la tension.

Dans le cas de la polarité négative du champ (Figure IV. 2 (b)), on remarque tout d'abord que les allures générales des courants sont d'amplitude beaucoup plus faible de l'ordre de 1,5 à 2 décades par rapport au cas précédent. Cependant, on remarque que les bosses de courant sont toujours présentes, aux mêmes instants et se décalent également vers les temps courts avec la même dynamique quand le champ augmente. Ce phénomène semble donc (à son amplitude près) indépendant de la polarité du champ. Malgré cela ici encore, on peut remarquer à nouveau après l'apparition des pics de courant des ré-augmentations anormales des courants de fuite bien qu'ils soient limités en intensité.

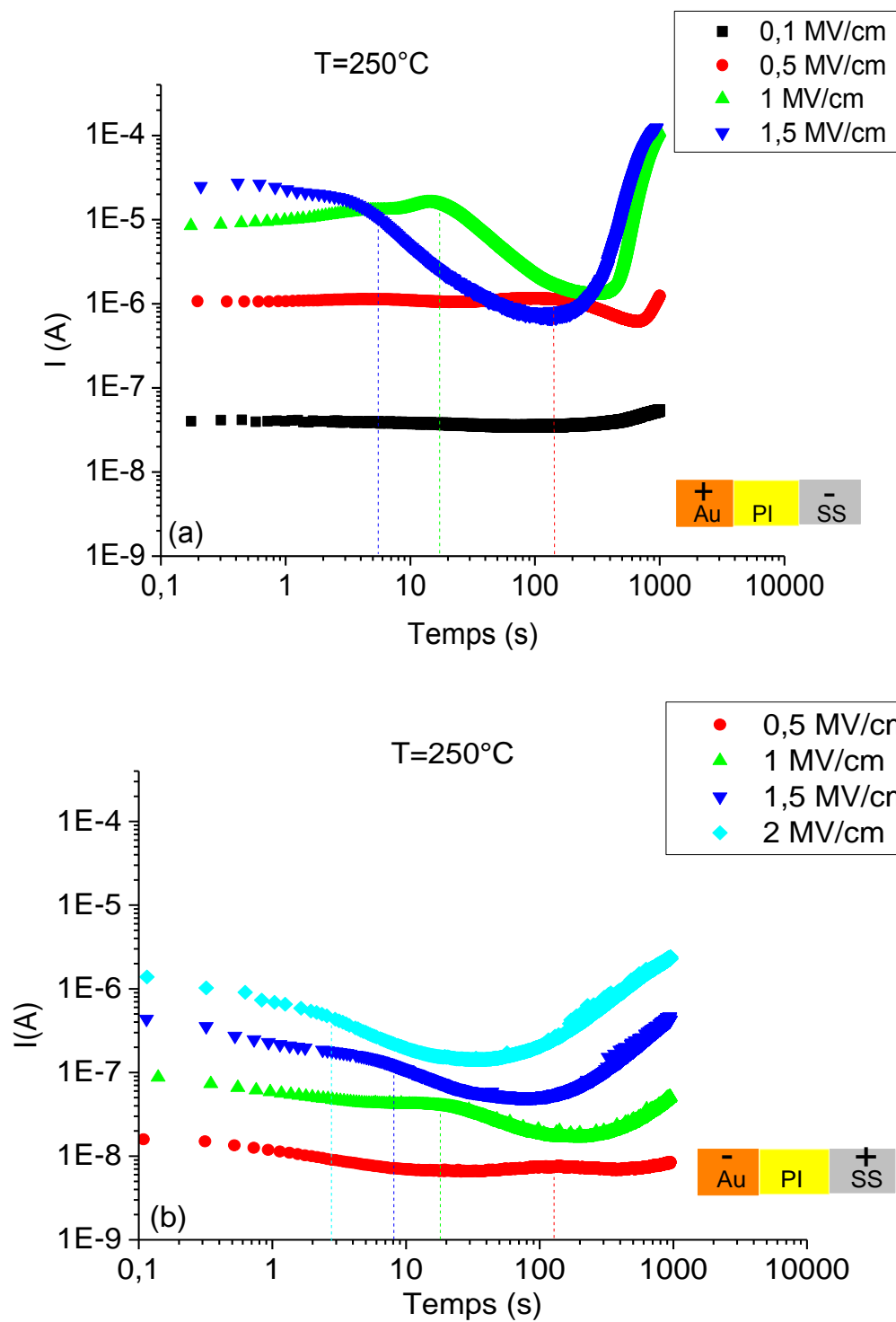


Figure IV. 2 : Courants de polarisation dans le PI à 250°C pour des champs constants de polarité (a) positive (Au(+) et SS(-)) et (b) négative (Au(-) et SS(+)).

Ces deux essais permettent de découpler un phénomène intrinsèque dans le volume du PI (i.e. la bosse de courant), d'un phénomène extrinsèque (i.e. remontée de courant aux temps longs et amplitude générale) lié à la polarité du champ sur les électrodes.

Concernant le phénomène extrinsèque, il est connu depuis longtemps que le travail de sortie des électrodes joue un rôle important sur les phénomènes d'injection électronique dans les isolants. En effet, plus le travail de sortie du métal de l'électrode est élevé, plus les phénomènes d'injection sont limités [Koj 1986, Ses 1986]. Dans notre cas, les travaux de sortie de l'or et de l'acier inoxydable sont respectivement de 5,1 eV et 4,4 eV [Wil 1966]. On peut donc penser que le phénomène extrinsèque observé puisse être relié à un mécanisme d'injection lié à cette différence des travaux de sortie entre les électrodes de la structure MIM (Au/PI/SS) et qu'une injection de type électronique (car en lien avec la cathode) puisse être à l'origine de ce phénomène. Si tel est le cas, et aux vues des résultats selon la polarité du champ, l'injection électronique serait plutôt attribuée à des électrons qu'à des trous.

En ce qui concerne le phénomène intrinsèque, l'apparition de pics de courant durant les phases de polarisation a déjà été reliée dans le passé à des porteurs de charge ionisés [Ito 1990, Dia 2011a, Neu 1989]. Ces porteurs de charge sont créés à partir de groupements moléculaires ionisables en présence de forts champs électriques appliqués au matériau. Une fois ces espèces créées, elles peuvent se mettre en mouvement collectif quand leur mobilité le leur permet (cas à haute température) afin de rejoindre l'électrode de signe opposé. La température et le champ permettent d'augmenter leur mobilité (réduction du temps de vol). Ces porteurs de charge forment alors des hétéro-charges d'espace au voisinage des électrodes.

Afin d'approfondir le rôle qu'aurait la charge d'espace sur les renforcements de champ aux interfaces PI/électrodes, des expériences complémentaires ont été réalisées en étudiant l'effet de plusieurs polarisations successives.

On a tout d'abord étudié l'effet de deux polarisations successives sur les courants transitoires dans le PI à 250 °C sous 1,5 MV/cm. Puis, on s'est intéressé à l'impact de la dépolarisation de l'échantillon sur le dépiégeage de porteurs de charge. La Figure IV. 3 présente les résultats obtenus pour 2 polarisations négatives successives (a), 2 polarisations positives successives (b), 2 polarisations négatives séparées par une dépolarisation ($E=0$) (c) et 2 polarisations positives séparées par une dépolarisation ($E=0$) (d).

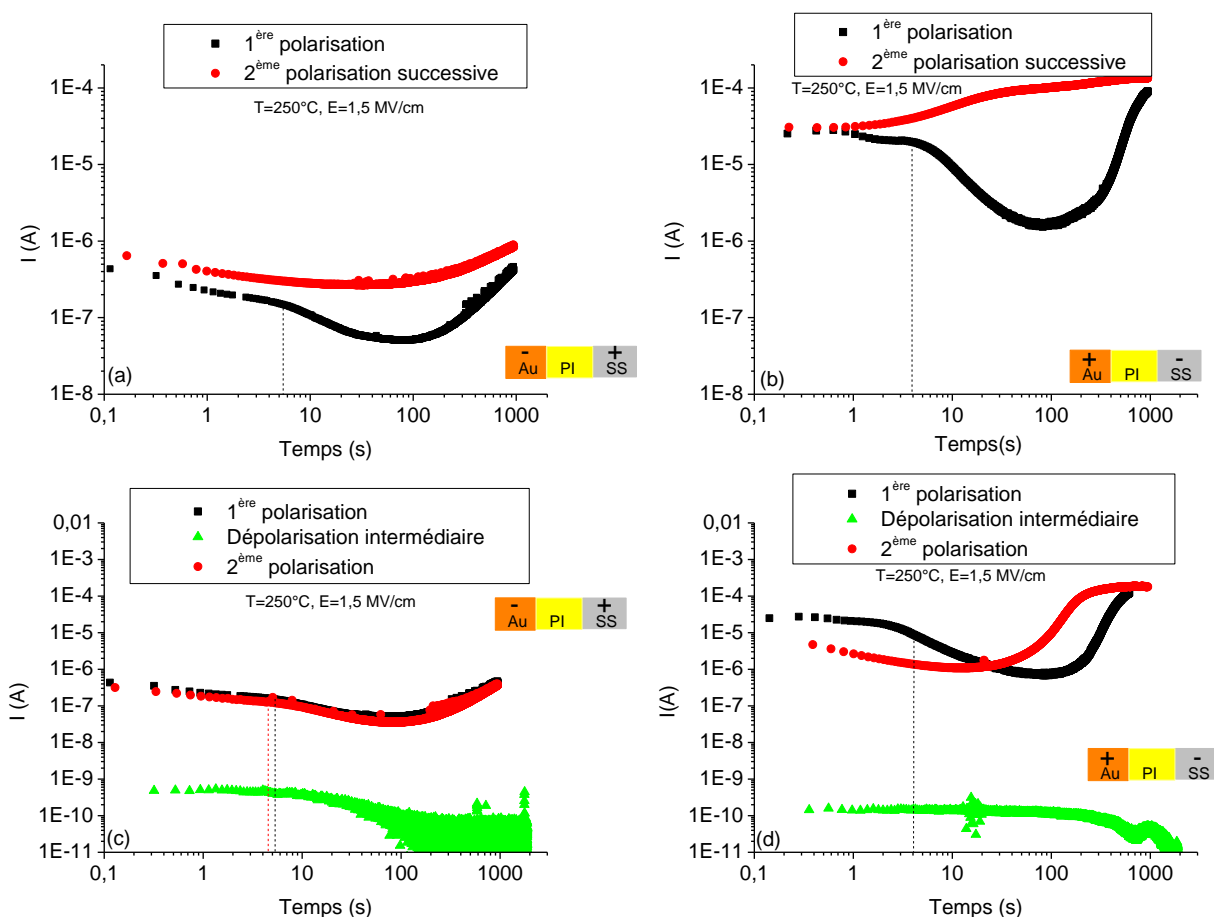


Figure IV. 3 : Courants de polarisation à 250 °C sous 1,5 MV/cm en fonction de la polarité du champ : (a) 2 polarisations négatives successives, (b) 2 polarisations positives successives, (c) 2 polarisations négatives séparées par une dépolarisation ($E=0$) et (d) 2 polarisations positives séparées par une dépolarisation ($E=0$).

Sous polarisation négative et positive (Figure IV. 3 (a) et (b)), on peut remarquer que l'enchaînement d'une 2^{ème} polarisation (1000 s) consécutive à la première se traduit par une augmentation du niveau de courant. De plus, on remarque l'absence des bosses de courant liées au déplacement d'espèces ionisées. Une hypothèse pouvant expliquer ces résultats serait que les espèces ionisées ont été déjà déplacées aux interfaces PI/électrodes durant la 1^{ère} polarisation et que durant la seconde, ces charges sont bloquées par l'électrode et donc immobiles. On ne voit alors que la conséquence en termes d'injection créant les ré-augmentations de courant.

Afin de valider cette hypothèse, l'effet d'une dépolarisation intermédiaire (2000 s) entre 1^{ère} et 2^{ème} polarisations a été regardée. Dans le cas d'une polarisation négative (Figure IV. 3 (c)), on observe que la valeur absolue du courant de dépolarisation

intermédiaire diminue de 500 pA vers des courants inférieurs à la résolution de l'ampèremètre (10 pA) en 100 s, ce qui témoigne d'une bonne relaxation des dipôles et d'une ré-homogénéisation des porteurs de charge dans le volume du PI. Cela se traduit par un 2^{ème} courant de polarisation négative identique au premier avec la réapparition du pic de courant autour de 5-6 s.

Dans le cas d'une polarisation positive (Figure IV. 3 (a) et (b)), on remarque cette fois que le courant de dépolarisation intermédiaire diminue de 200 pA vers des courants de 10 pA en 2000 s. Cela semble indiquer une plus grande difficulté à dépiéger les porteurs de charge accumulés aux interfaces PI/électrodes. Par conséquent, on observe une différence marquée entre les courants de 1^{ère} et 2^{ème} polarisations. En effet, il semblerait que le pic de courant de la 2^{ème} polarisation apparaisse à des temps inférieurs à la fenêtre d'observation et que la remontée de courant d'injection apparaisse du coup plus prématurément vers 20 s et atteignant la saturation vers 200 s.

Ces résultats confirment que les bosses de courant sont liés à des porteurs de charge mobiles intrinsèques au volume du PI, alors que les remontées de courant aux temps longs correspondent à des courants d'injection fonction de la barrière énergétique à l'interface avec le métal. Dans le cas de la polarisation positive (Figure IV. 3 (b) et (d)), il semblerait que les courants d'injection puissent créer de nouvelles ionisations se traduisant par des pics de courant de plus grande amplitude. Dans la suite, les courants de polarisation dans les films PI/BN seront uniquement étudiés sous polarisation positive afin d'analyser l'impact des nanoparticules sur le blocage des espèces ioniques dans le volume du PI et aussi sur la réduction des courants d'injection les plus critiques (substrat SS à la cathode).

IV.1.3 Origine de la conduction ionique dans le PI

Neuhaus *et al.* ont travaillé sur un PI de type BTDA-MPDA/ODA films de 3,3 µm d'épaisseur et ont étudié l'évolution des courants de polarisation en température sous faible champ [Neu 1989]. Des résultats similaires à ceux présentés ici traduisant le même comportement électrique ont été obtenus. La Figure IV. 4 (a) présente leurs résultats de courant de polarisation entre 150 °C et 330 °C pour un champ de 0,3 MV/cm. D'après cette figure, on peut remarquer que le pic de courant apparaît à partir de 210 °C et se décale vers les temps les plus faibles quand la température augmente. A

la suite de ce pic, une décroissance du courant est observée. Le pic de courant a été relié au déplacement de porteurs de charge ioniques de type Na^+ dans le film. Cela a été vérifié en étudiant l'effet d'un dopage en ions Na^+ dans la matrice PI. La Figure IV. 4 (b) présente les résultats de courants de polarisation à 300 °C pour des tensions de 10 et 100 V pour le PI contenant 1 ppm et 30 ppm de Na^+ . On remarque une augmentation de l'intensité du pic et de courant de fond de 1,5 décade pour le PI dopé à 30 ppm de Na^+ .

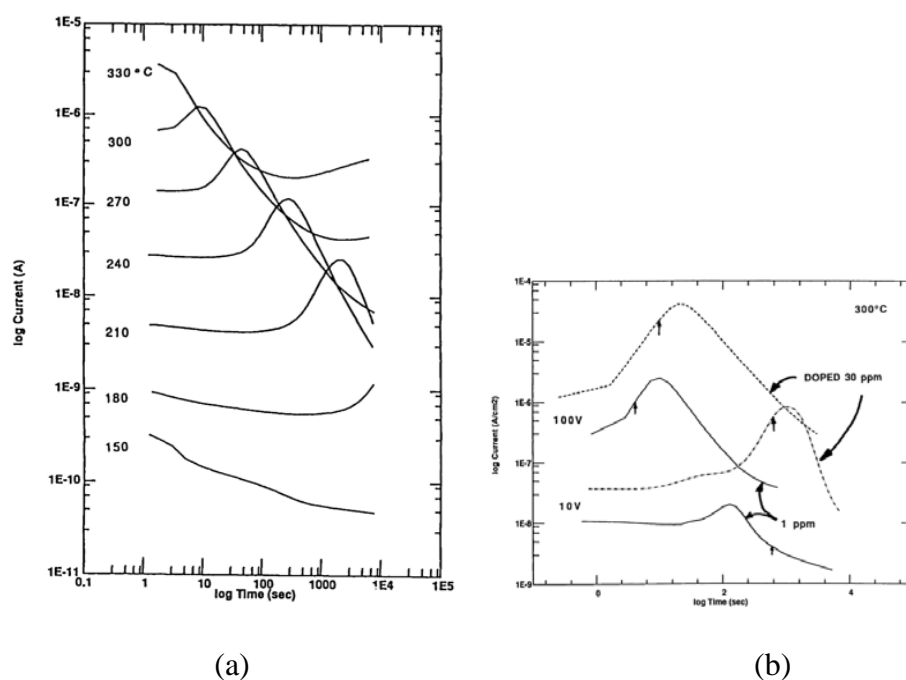


Figure IV. 4 : Courants de polarisation d'un film de PI BTDA-MPDA/ODA de 3,3 μm d'épaisseur entre 150 et 300 °C pour une tension appliquée de 100 V (a). Comparaison des courants de polarisation du PI contenant 1 ppm et 30 ppm de Na^+ (b) [Neu 1989].

Dans notre cas, le PI utilisé contient intrinsèquement une concentration constante de 1 ppm de Na^+ (données fournisseur) quelle que soit l'épaisseur. Cependant, il a été montré que ce PI présentait une dépendance de ses propriétés électriques avec l'épaisseur [Dia 2011b], ce qui implique le rôle d'autres espèces ioniques. Dans la littérature depuis longtemps, d'autres auteurs parlent de la présence d'ions H^+ impliqués dans la conduction électrique des PI [Saw 1980, Ito 1990]. La Figure IV. 5 présente des résultats de spectroscopie infrarouge pour deux épaisseurs de PI BPDA-PDA (1,5 μm et 4,2 μm) extrait de [Dia 2011b]. On peut remarquer que le PAA non réagi, identifié sous forme de liaisons COOH , est initialement présent dans le PI même de faible épaisseur. L'augmentation de l'épaisseur de ces films conduit à une augmentation de l'intensité des

pics COOH résultant de l'augmentation de la quantité de PAA non réagi. Comme on l'a vu précédemment, ces molécules COOH sont ionisables ($\text{COOH} \rightarrow \text{COO}^- + \text{H}^+$) et peuvent ainsi libérer des protons H^+ . Cette hypothèse est depuis longtemps admise par la communauté. Ces ions de petite taille peuvent alors facilement devenir mobiles à haute température sous l'effet du champ et être responsables des pics de courant obtenus sur les courants transitoires. Le maximum du pic indique l'arrivée des premiers ions à l'interface PI/électrode, et le minimum du courant indique les derniers ions arrivés. Quand tous les ions (positifs) arrivent à l'électrode (cathode), une intensification du champ a lieu et le phénomène d'injection électronique s'intensifie dans le PI expliquant la seconde remontée de courant. Cette remontée suivie de la saturation de courant à une valeur fixe indiquerait alors l'effondrement total de la barrière énergétique à l'interface PI/cathode.

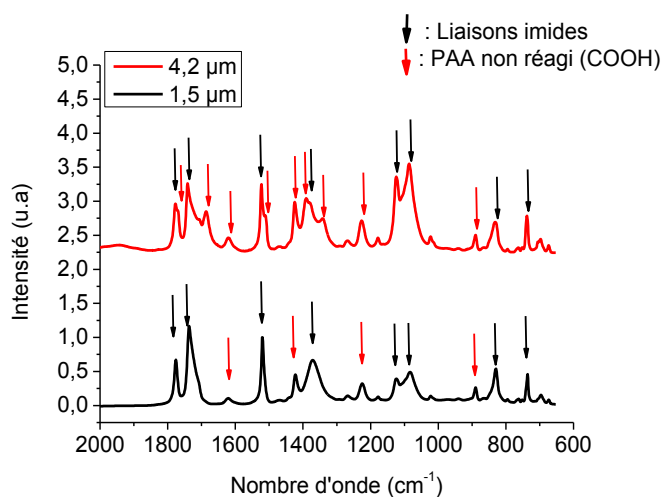


Figure IV. 5 : Spectre FTIR pour deux épaisseurs de PI différentes confirmant l'augmentation du nombre des liaisons COOH du PAA non réagi [Dia 2011b].

IV.2 Impact de l'humidité sur les propriétés diélectriques des nanocomposites PI/BN

Dans ce paragraphe, les premières caractérisations électriques des films PI/BN nanocomposites préparés en utilisant les 4 lots de nanoparticules sont présentées. À l'issue de ces caractérisations, l'absorption d'humidité a été identifiée dans les films nanocomposites en utilisant la spectroscopie diélectrique, la spectroscopie infrarouge et l'ATG couplée à la spectrométrie de masse. Finalement, le choix d'un traitement

thermique des films nanocomposites afin de les sécher avant leurs caractérisations a été validé, tout en justifiant le choix des températures et des temps d'exposition.

La Figure IV. 6 présente les mesures de permittivité et de pertes diélectriques à 100 Hz en fonction de la température dans la gamme -150 °C à 200 °C pour les différents PI/BN à forts taux de chargement. On peut observer que la permittivité et les pertes diélectriques des films PI/BN présentent une relaxation qui apparaît entre 25 °C et 200 °C. Ajoutons à cela qu'une seconde relaxation entre -100 °C et 0 °C apparaît sur les pertes diélectriques. Cette dernière a été identifiée et attribuée à l'absorption de l'humidité liée à la matrice PI (relaxation γ) [Dia 2007b]. La relaxation qui apparaît entre 25 °C et 200 °C, quant à elle, est liée à l'ajout des nanoparticules de BN et peut être due à une des 3 hypothèses suivantes:

- relaxation des dipôles intrinsèques aux particules de BN,
- relaxation à l'interface PI/BN (phénomène de type Maxwell-Wagner-Sillars),
- relaxation liée à l'absorption d'humidité.

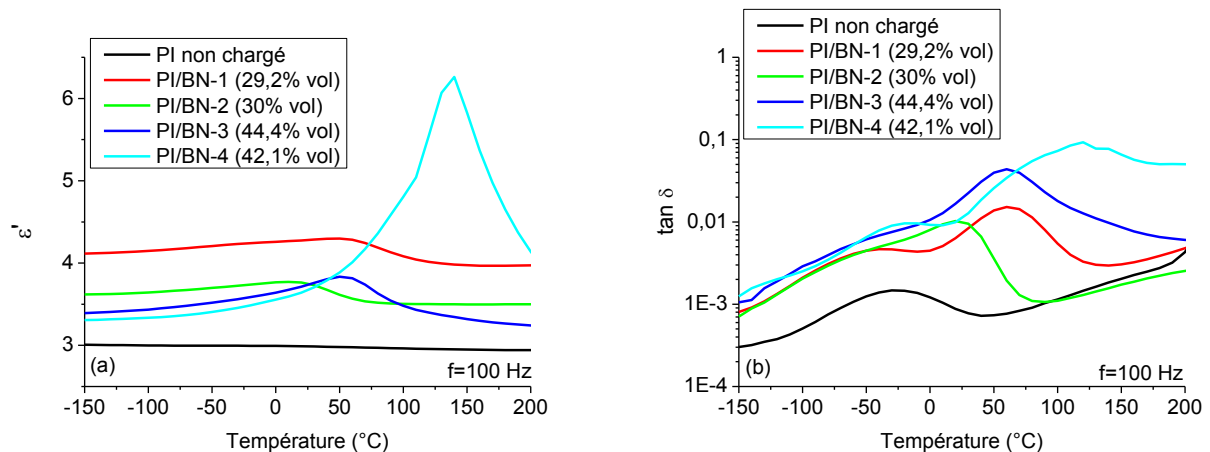


Figure IV. 6 : Permittivité (a) et pertes diélectriques (b) à 100 Hz des films de PI/BN à fort taux de chargement en fonction de la température (films non séchés).

Le Tableau IV. 1 présente l'intensité des pics de permittivité et de pertes des films PI/BN en fonction de la taille des différentes nanoparticules. On peut remarquer que la variation de la permittivité dans le cas des films fabriqués en utilisant du BN-4 (taille moyenne des nanoparticules de 40 nm) est 3,5 fois supérieure à celle des films fabriqués en utilisant du BN-3 (taille moyenne des nanoparticules de 95 nm) à même taux de chargement. De plus, la variation de permittivité dans le cas des films PI/BN-1 et PI/BN-

2 reste faible. De même, les pertes diélectriques dans le cas des films fabriqués en utilisant du BN-4 sont 2,5 fois supérieures à celles des films fabriqués en utilisant du BN-3 à même taux de chargement. On peut donc relier cette variation à la taille des nanoparticules et cette relaxation semble plus intense quand les nanoparticules sont plus petites.

Tableau IV. 1 : Variation de permittivité et amplitude du pic de pertes pour les PI/BN.

	PI/BN-1 (29,2 %vol)	PI/BN-2 (30 %vol)	PI/BN-3 (44,4 %vol)	PI/BN-4 (42,1 %vol)
$\Delta\epsilon'$	0,3	0,2	0,5	3,3
$\tan \delta_{\max}$	0,01	0,015	0,04	0,09

Afin d'identifier l'origine de ce phénomène, des mesures complémentaires physico-chimiques ont été réalisées. La Figure IV. 7 présente des mesures de spectroscopie infrarouge dans la gamme 2700-3800 cm^{-1} réalisées sur les différents films de PI/BN à fort taux de chargement. On peut remarquer d'après ces mesures, la présence d'une large bande entre 3000-3750 cm^{-1} . Cette bande, attribuée aux liaisons O-H et H₂O, indique la présence d'humidité dans les films nanocomposites. L'intensité de cette bande montre l'impact de la taille des nanoparticules sur l'absorption d'humidité dans le matériau. Plus les nanoparticules sont petites, plus les films apparaissent comme hydrophiles.

D'autres mesures complémentaires de type thermique ont permis d'appuyer cette hypothèse, notamment l'ATG couplée en spectrométrie de masse.

La Figure IV. 8 présente une mesure d'ATG isotherme sous air à 150 °C couplée à la spectrométrie de masse pour le PI/BN-4 (42,1 %vol). Sur ces résultats, on peut observer qu'une perte de masse de 0,7 % a été obtenue après 3 h. Les résultats de spectrométrie de masse nous indiquent que les molécules perdues durant cette isotherme sont principalement des liaisons OH et H₂O.

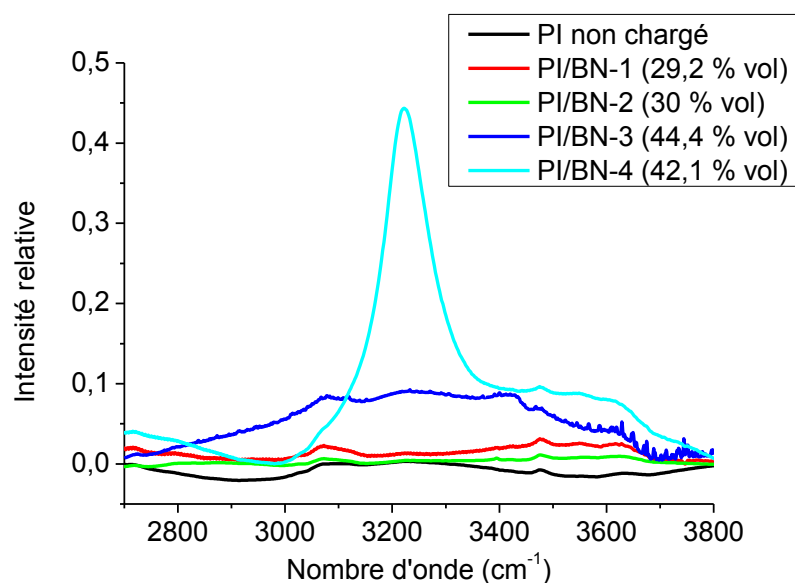


Figure IV. 7 : Spectre FTIR normalisés pour les différents films PI/BN à fort taux de chargement ainsi que pour le PI non chargé (normalisé par rapport à la liaison imide C-N).

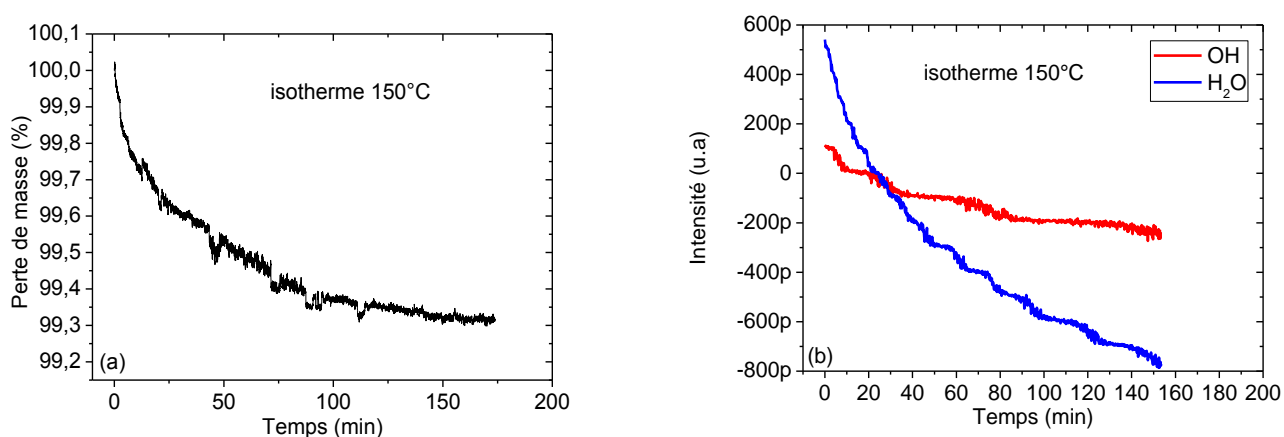


Figure IV. 8: ATG isotherme à 150 °C (a) couplée à la spectrométrie de masse (b) pour le PI/BN-4 (42,1 % vol).

A priori ni la structure cristallographique des nanoparticules de BN, ni l'interface PI/BN ne peuvent avoir été modifiées par ce traitement thermique effectué à température inférieure à la température d'imidisation des films (400 °C/1h sous N₂). On pourrait donc relier cette relaxation diélectrique basse fréquence à l'absorption d'humidité, absorption qui serait dépendante de la taille des nanoparticules. Afin de valider cela, des mesures de spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur les films de PI/BN-4 (42,1

%vol) exposés à différentes températures de séchage jusqu'à 300 °C pendant 30 minutes.

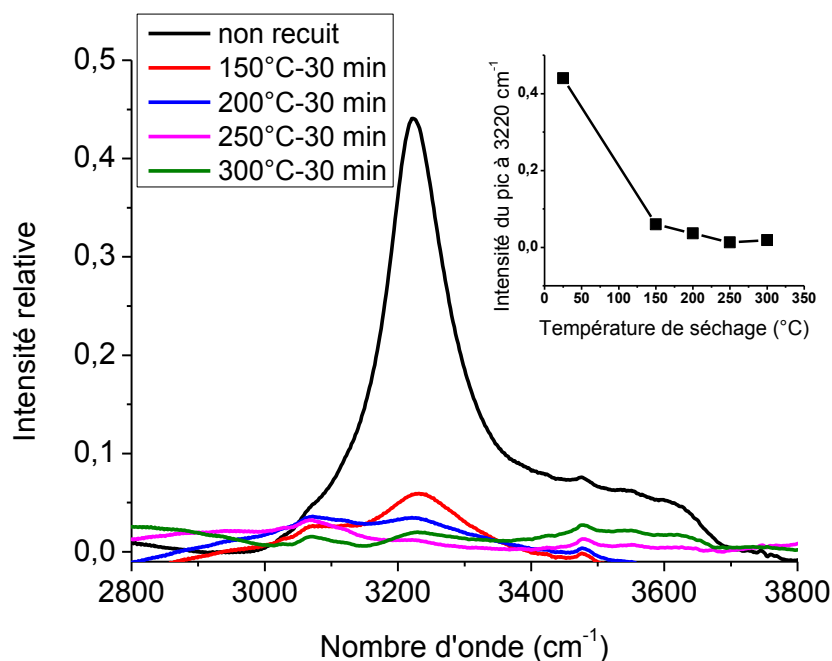


Figure IV. 9 : Spectre FTIR normalisés du film PI/BN-4 (42,1 % vol) non séché et séché pour différentes températures de séchage pendant 30 min et intensité du pic à 3220 cm⁻¹ en fonction de la température de séchage (normalisé par rapport à la liaison imide C-N).

Les résultats obtenus, présentés sur la Figure IV. 9, montrent que l'intensité du pic à 3220 cm⁻¹ (liaison B-OH) diminue avec la température de séchage. On remarque également qu'à partir de 250 °C la bande OH se stabilise, ce qui montre une désorption complète des films les plus chargés en humidité. Afin de vérifier l'effet du séchage sur les propriétés diélectriques des films, un traitement thermique à 300 °C a été réalisé (cf. Figure IV. 10). Ces résultats montrent la disparition totale des relaxations liées à la fois à l'absorption d'humidité par la matrice PI et à l'adsorption d'OH à la surface des nanoparticules confirmant ainsi leurs origines.

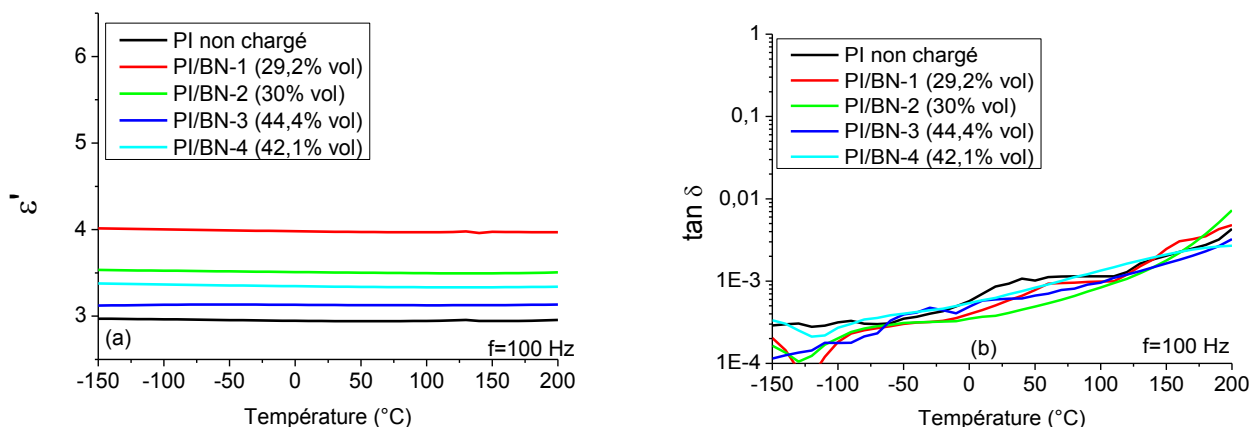


Figure IV. 10 : Permittivité (a) et pertes diélectriques (b) à 100 Hz en fonction de la température des films de PI/BN séchés.

IV.3 Effet d'un traitement silane des nanoparticules

Comme nous avons pu le voir au Chapitre 1, des traitements chimiques de surface de type silane peuvent apporter un effet bénéfique sur le couplage polymère/nanoparticules. Nous avons ainsi voulu vérifier dans notre cas quel était l'impact d'un traitement de surface avec du 3-aminopropyl-triéthoxysilane en respectant le dosage issu de l'équation I.1. Pour cela, 1 g de nanoparticules de BN-4 (séchées 200 °C/20 h) ont été dispersées dans 10 ml d'éthanol contenant également 116 mg de 3-aminopropyl-triéthoxysilane et 3 g d'acide formique. La solution a été soniquée 1 h aux ultrasons et laissée 24 h afin que le couplage ait lieu. La solution a été ensuite centrifugée à 5500 tr/min afin de sédimenter les nanoparticules et de se débarrasser du solvant et du silane non réagi. Les nanoparticules ont été ensuite rincées deux fois à l'éthanol puis de nouveau centrifugées [Xu 2005].

Afin de prouver que le silane a bien fonctionnalisé la surface des nanoparticules, une analyse FTIR a été réalisée sur les nanoparticules BN-4 avant et après traitement au 3-aminopropyl-triéthoxysilane. La Figure IV. 11 présente le spectre FTIR des nanoparticules de BN-4 traitées et non traitées ainsi que celui de la solution 3-aminopropyl-triéthoxysilane.

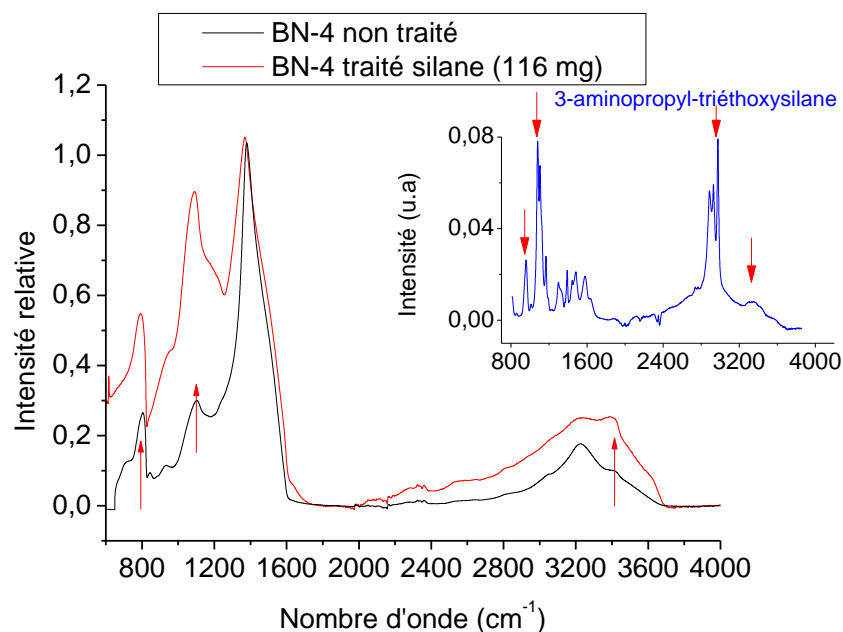


Figure IV. 11: Spectre FTIR des nanoparticules de BN-4 non traitées et traitées 3-aminopropyl-triéthoxysilane.

On peut remarquer dans le cas des nanoparticules traitées que les intensités des pics à 796 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} et de la bande entre 2000 et 3700 cm^{-1} augmentent par rapport à celles des nanoparticules non traitées. Si l'on compare au spectre FTIR du 3-aminopropyl-triéthoxysilane, on peut remarquer que ces 3 bandes d'absorption correspondent aux liaisons principales de ce silane. Il semble donc que les nanoparticules BN-4 soient correctement fonctionnalisées. Afin de vérifier l'impact de ce traitement, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie diélectrique sur des films PI/BN-4 ($\sim 2\text{ \% vol}$) (cf. Figure IV. 12).

On observe après traitement silane une forte réduction du pic de permittivité relié précédemment à l'absorption d'humidité dans les films PI/BN-4 (cf. Figure IV. 12 (a)). Il semble donc se produire une diminution de la quantité d'humidité absorbée dans les films lorsque les nanoparticules ont été préalablement traitées en surface. Ceci peut s'expliquer par une diminution du nombre de sites à la surface des nanoparticules capables d'accueillir des liaisons OH adsorbées, remplacées par des liaisons à l'interface de type O-Si-O-NH₂, comme décrit sur le schéma de fonctionnalisation Figure IV. 13.

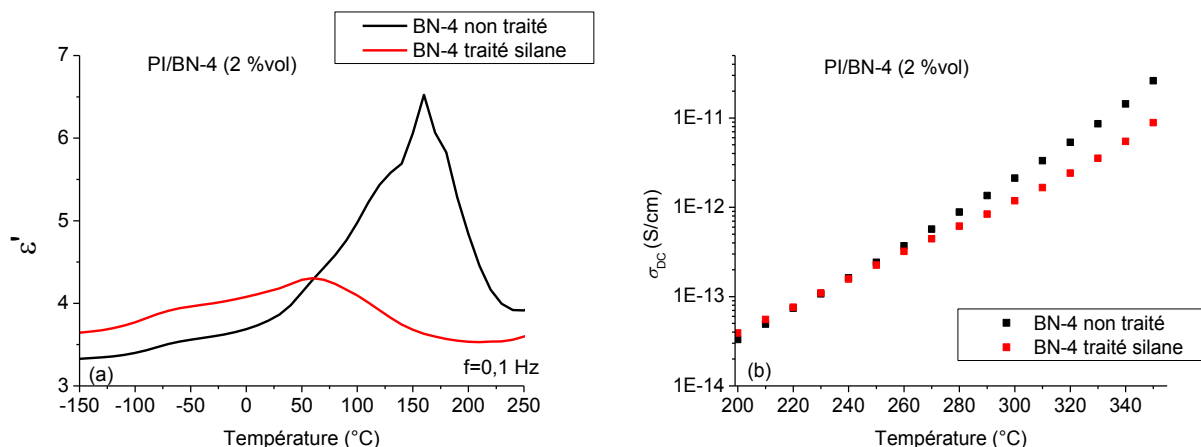


Figure IV. 12 : Permittivité diélectrique (a) et conductivité DC (b) à 0,1 Hz des films PI/BN-4 (~2 % vol) pour des nanoparticules de BN-4 traitées et non traitées 3-aminopropyl-triéthoxysilane.

De plus, une autre façon de valider l'impact du traitement silane est de comparer la différence de permittivité à -150 °C, là où l'effet de l'humidité est peu influant. En effet, la permittivité augmente de 3,32 à 3,64 lorsque les nanoparticules ont été traitées. Cela montre ainsi l'amélioration de leur couplage avec les chaînes moléculaires du PI.

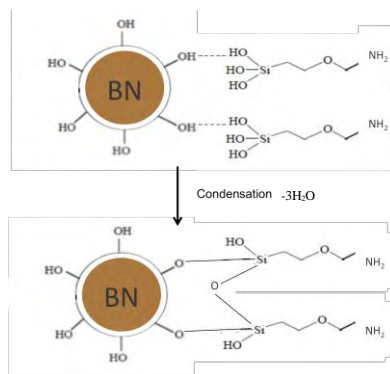


Figure IV. 13 : Schéma de la réaction de fonctionnalisation entre une nanoparticule et le silane.

Cependant, à haute température, on ne remarque aucune différence au niveau de la conductivité DC des PI/BN-4 traités et non traités jusqu'à 250 °C et uniquement une demi-décade d'écart à 350 °C (cf. Figure IV. 12 (b)). Il semble donc que le traitement de surface ne soit pas très influant dans la gamme de températures qui nous intéressera dans la suite (>200 °C) aux vues de la difficulté supplémentaire en termes d'étapes de procédé qu'il amène.

Nous avons donc décidé de supprimer l'étape de traitement de surface silane dans la suite de ces travaux car un simple traitement thermique des nanoparticules BN-4 à haute température (300 °C /2 h) concilie des résultats électriques similaires et une mise en œuvre simplifiée.

IV.4 Préconditionnement des films PI/BN nanocomposites

Dans ce qui suit et afin de caractériser des échantillons dépourvus d'humidité, un traitement thermique post-métallisation a été réalisé systématiquement sur tous les films de PI/BN juste avant leurs caractérisations électriques. Ce cycle de séchage est décrit en rouge sur la Figure IV. 14. Sur la même figure, est décrit également le cycle de températures utilisé pour les mesures de courants de polarisation et de claquage. Le cycle de mesure est composé des températures suivantes : 25, 150, 200, 230, 250, 300 et 350 °C.

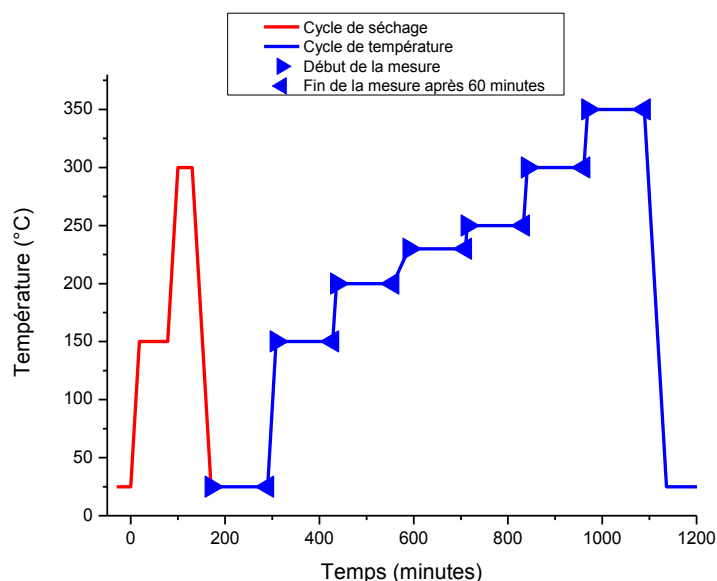


Figure IV. 14 : Cycles de séchage et de mesures électriques (courants et claquage) en température.

IV.5 Propriétés diélectriques du PI/BN-4

Dans ce paragraphe, les propriétés diélectriques du PI/BN-4 (42,1 %vol) sont présentées et comparées à celles du PI non chargé. La permittivité, les pertes diélectriques, la conductivité électrique, les courants de conduction et le champ de

claquage sont comparés pour ces deux échantillons. Afin de mieux comprendre l'influence du chargement en BN sur ces propriétés, des modélisations physiques ont été réalisées notamment sur la conductivité et sur les courants de conduction en se basant sur les mécanismes de transport existants.

IV.5.1 Spectroscopie diélectrique

La Figure IV. 15 présente la permittivité (ϵ'), les pertes (ϵ'') et le facteur de pertes ($\tan \delta$) en fonction de la température à des isofréquences pour le PI non chargé et le PI/BN-4 (42,1 %vol).

Ces mesures ont été obtenues après séchage des films comme discuté précédemment. Sur la permittivité du PI non chargé, on peut remarquer que deux relaxations apparaissent centrées à 225 °C et 300 °C à 0,1 Hz. A 300 °C, la variation de ϵ' atteint des valeurs très importantes de l'ordre de 200. Ces mêmes relaxations se décalent ensuite vers des températures plus élevées quand la fréquence augmente. De la même façon, ces deux phénomènes de relaxation se traduisent par l'apparition de deux pics de pertes superposés à un phénomène de conduction (cf Figure IV. 15 (c) et (e)). En se basant sur les travaux de Diahm *et al.* [Dia 2007a], l'apparition de telles relaxations peut s'expliquer par le piégeage de porteurs de charge venant se bloquer aux interfaces PI/électrodes à basse fréquence et haute température (BF/HT) favorisant ainsi les phénomènes d'injection. Dans le cas des films nanocomposites PI/BN-4 (42,1 %vol), on peut observer l'importante diminution de la variation de ϵ' dans la gamme de températures étudiées et la variation observée à 300 °C est limitée à $\Delta\epsilon' \sim 1$ à 0,1 Hz. Concernant les pertes diélectriques, ici également aucun pic n'est visible et un phénomène de conduction semble uniquement dominer ces dernières. Il faut noter une forte réduction du niveau de pertes de plus de 4 décades pour ϵ'' à 350 °C et 0,1 Hz. Si l'on considère des fréquences plus élevées comme 10 à 100 kHz (fréquences typiques des applications visées en électronique de puissance), le facteur de pertes $\tan \delta$ passe d'une valeur de l'ordre de 3 pour le PI à une valeur de 5×10^{-3} pour le PI/BN-4 (42,1 %vol).

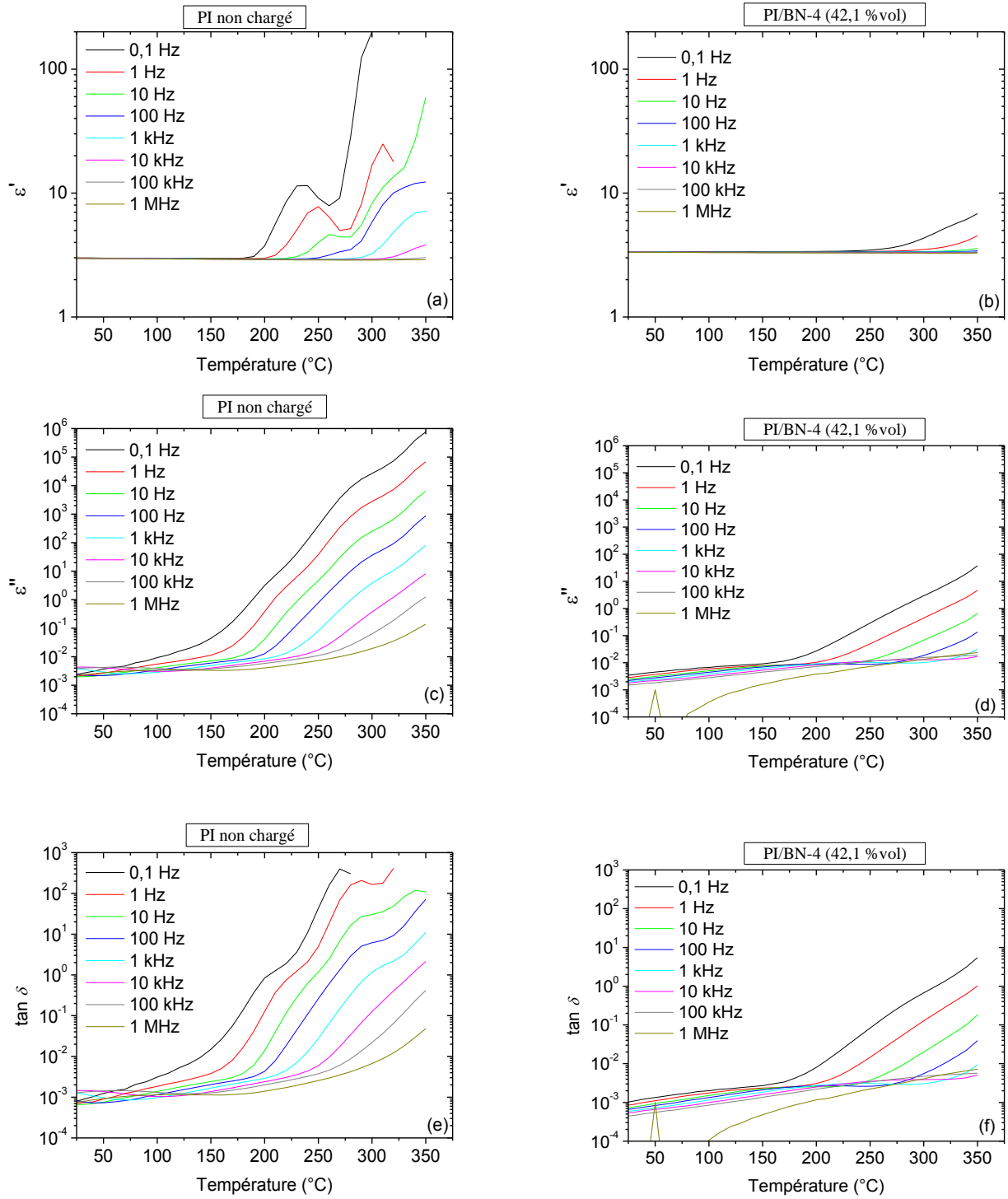


Figure IV. 15 : Permittivité, pertes diélectriques et facteur de pertes du PI et PI/BN-4 (42,1 % vol) en fonction de la température à des isofréquences.

De telles améliorations des propriétés diélectriques trouvent une origine à travers l'ajout des nanoparticules dans la matrice PI. Ces nanoparticules semblent ainsi agir sur la mobilité des porteurs de charge (ions) responsables de la dégradation des propriétés

diélectriques du PI. Il est ainsi envisagé que les nanoparticules de BN puissent fortement limiter les mouvements ioniques (sans toutefois les inhiber complètement) en diminuant leur libre parcours moyen dans le PI. Ces porteurs de charge se trouvent par conséquent en densité moins importante aux voisinages des électrodes (réduction de la variation de ε') ce qui permet de limiter les effondrements des barrières énergétiques métal/PI et donc de réduire les phénomènes d'injection (diminution des pertes basses fréquences).

La Figure IV. 16 présente l'évolution de la conductivité AC (σ_{AC}) en fonction de la fréquence pour le PI et le PI/BN-4 (42,1 %vol) pour des isothermes ainsi que la conductivité DC mesurée à 0,1 Hz en fonction de l'inverse de la température. Le PI/BN-4 présente une forte diminution de la conductivité AC par rapport au PI à même température sur toute la gamme de fréquences et une diminution de l'amplitude du plateau basse fréquence (σ_{DC}). On peut remarquer que la conductivité DC du PI varie entre $2 \times 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $4 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ dans la gamme de températures 200-350 °C. En revanche, dans le cas du PI/BN-4, cette même propriété est inférieure à $10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (plateau non atteint) et $2 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour la même gamme de températures. Une amélioration de σ_{DC} de 3 décades à 250 °C et qui atteint 4 décades à 350 °C a été obtenue pour le nanocomposite PI/BN-4 par rapport au PI.

Le logarithme népérien de la conductivité σ_{DC} mesurée par spectroscopie diélectrique présente une évolution linéaire en fonction de l'inverse de la température (cf. Figure IV. 17). Il suit ainsi la loi d'Arrhenius donnée par [Ber 1986, 1992, Cas 1997, Kal 2005] :

$$\sigma_{DC}(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{éq IV.1})$$

où σ_0 est la conductivité à température infinie, E_a est l'énergie d'activation et k est la constante de Boltzmann.

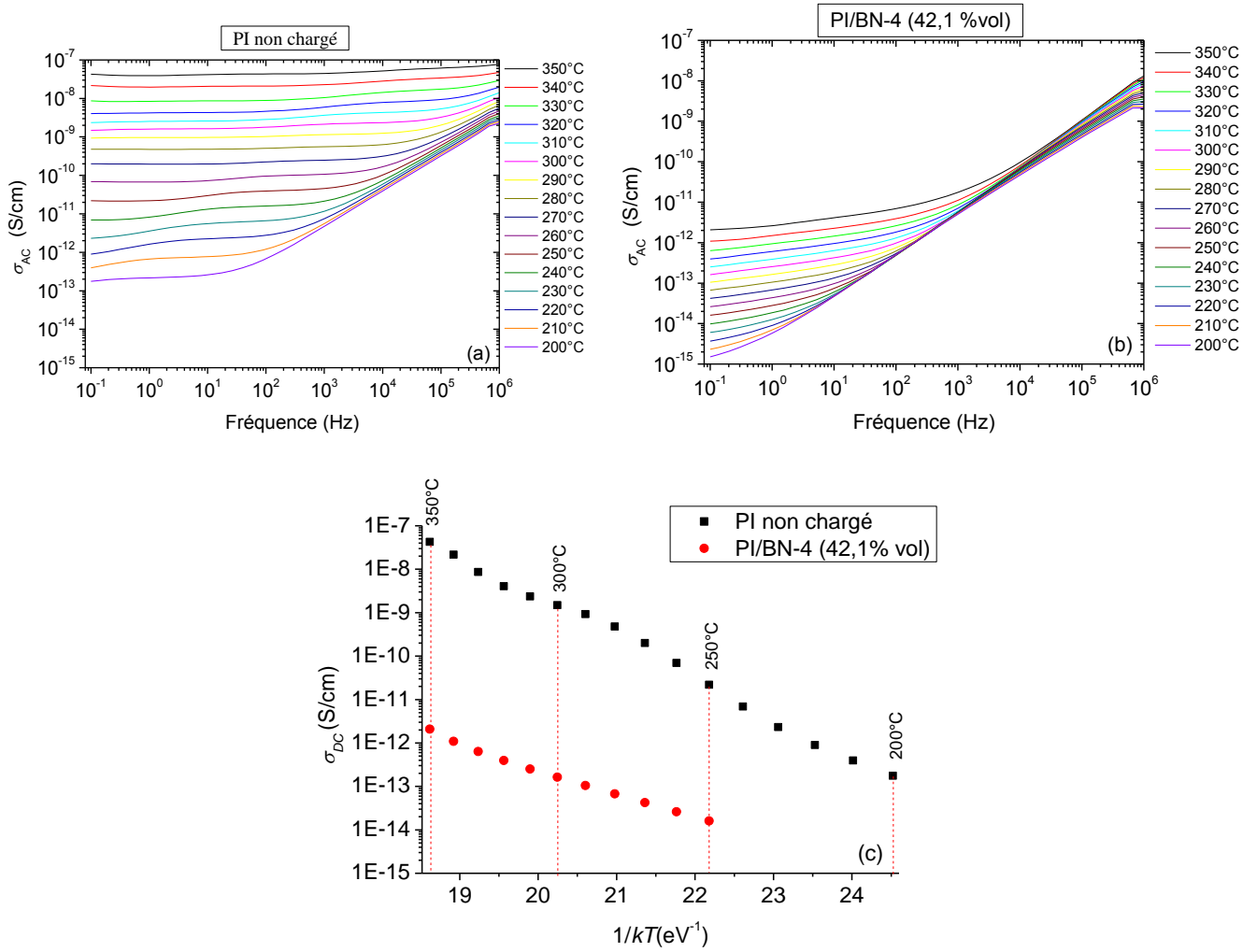


Figure IV. 16 : Conductivité AC du PI (a) et PI/BN-4 (42,1 % vol) (b) en fonction de la fréquence pour des isothermes et la conductivité DC associée (c) extraite à 0,1 Hz.

L'interpolation $\ln\sigma_{DC}$ tracée en fonction de l'inverse de la température nous donne des énergies d'activation de 2,13 eV et 1,27 eV respectivement pour le PI non chargé et le PI/BN-4 (42,1 % vol). Cela va dans le sens de deux types de phénomènes de transport différents possédant chacun une énergie d'activation spécifique pour chacun des deux films. Cette différence pourrait avoir pour origine la diminution des effets de charge d'espace et d'injection électronique identifiés précédemment. Afin de mieux comprendre ce changement une étude sur les courants transitoires et de conduction ainsi que leur modélisation est présentée dans la suite.

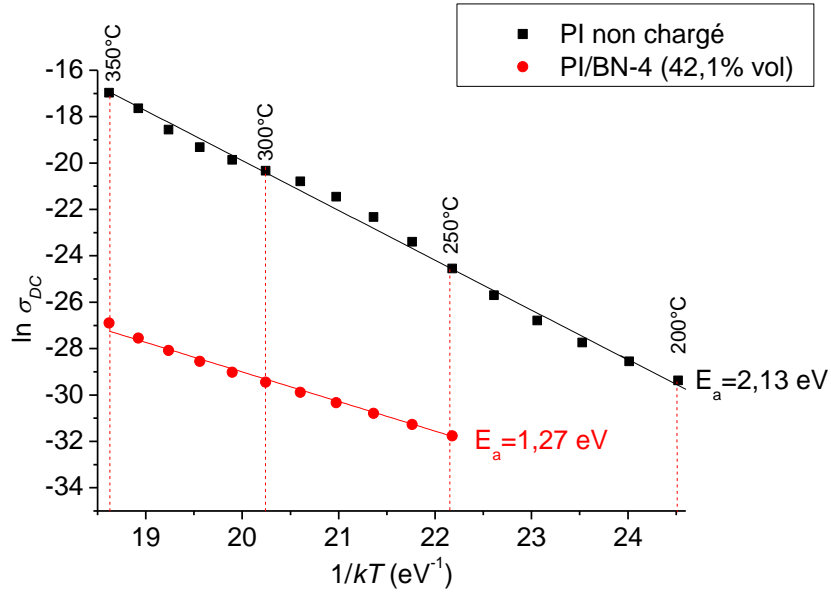


Figure IV. 17 : Modélisation de la conductivité diélectrique suivant la loi d'Arrhenius du PI et PI/BN-4 (42,1 % vol).

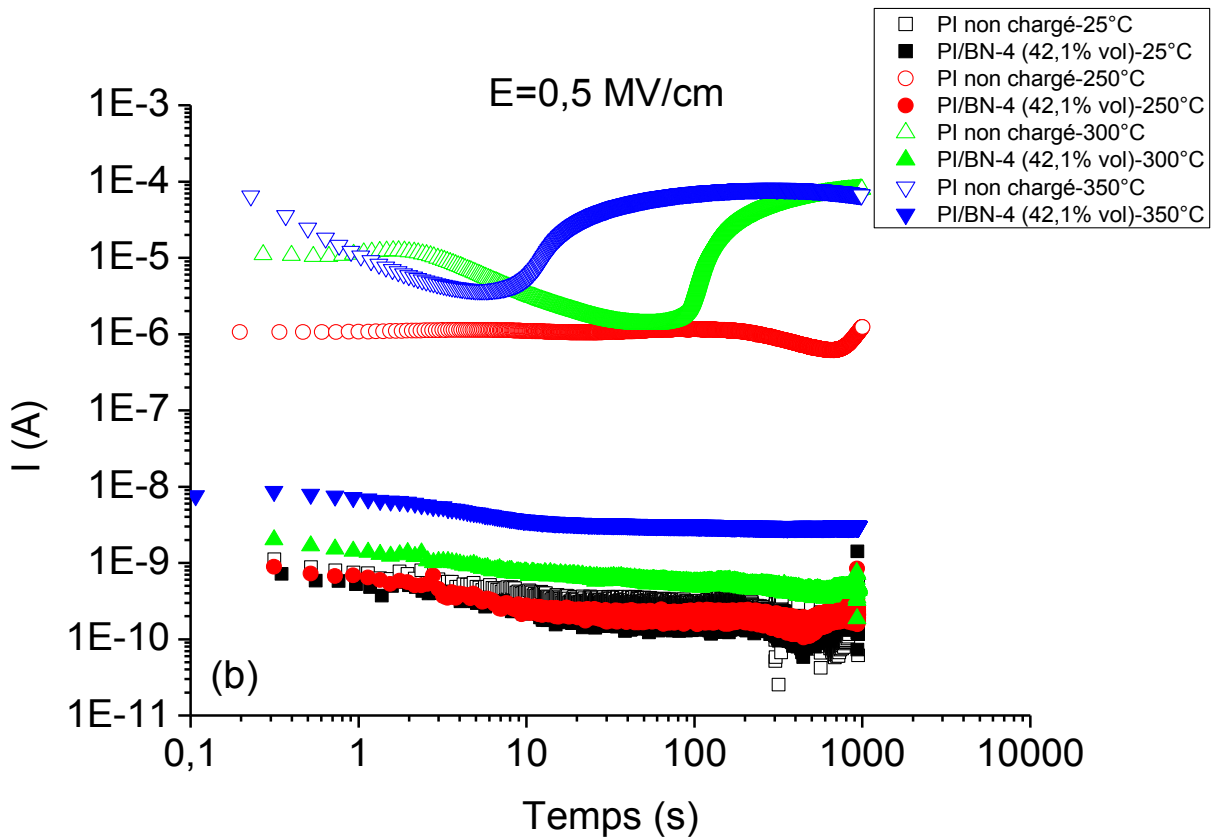
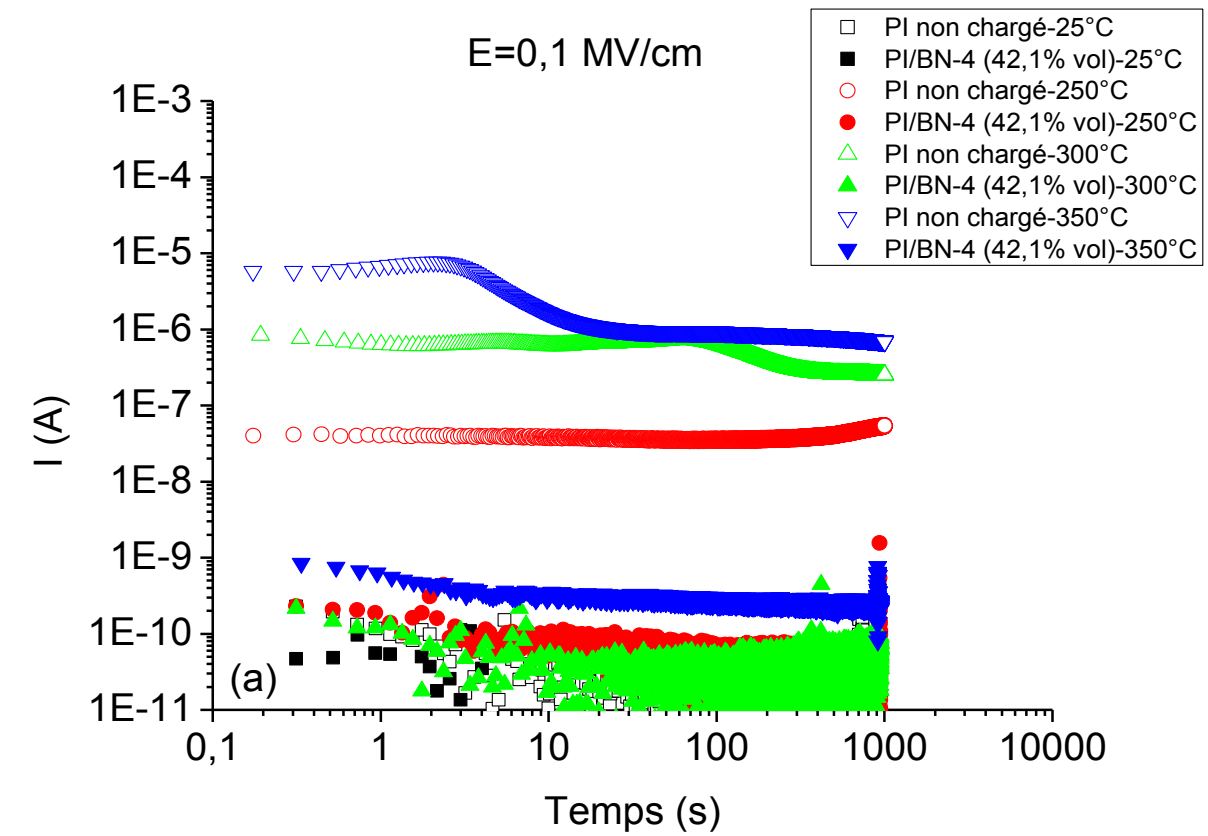
IV.5.2 Courants de polarisation et de conduction

L'effet du BN sur les courants transitoires du PI pour des champs appliqués allant de 0,1 MV/cm jusqu'à 1,5 MV/cm et pour différentes températures (25, 250, 300 et 350 °C) est illustré sur la Figure IV. 18. A 25 °C, et pour les différents champs appliqués, on peut remarquer l'absence d'effet des nanoparticules de BN sur les valeurs de courant du PI (pas d'amélioration ni de dégradation). En revanche à 250 °C, on peut observer que les courants transitoires du nanocomposite PI/BN-4 conservent un comportement normal (décroissant au cours du temps) et n'évoluent quasiment pas en amplitude par rapport aux courants dans le PI à 25 °C. A partir de 250 °C, le PI non chargé, quant à lui, commence à se dégrader fortement. Le niveau de courant augmente tout d'abord avant de laisser apparaître les anomalies de courant (bosse + augmentation à saturation) décrites au paragraphe IV.1.2. Ces courants transitoires diffèrent de ceux dans le PI/BN-4 de deux décades à 0,1 MV/cm. Cette dégradation augmente avec le champ appliqué jusqu'à atteindre une différence de 4 décades à 1,5 MV/cm. A 300 °C, on observe une légère augmentation des courants transitoires dans le cas du nanocomposite PI/BN-4 à partir de 1 MV/cm par rapport aux courants observés à 250 °C (moins d'une décade). En revanche, dans le cas du PI non chargé à 300 °C, on remarque une différence de 4 décades par rapport au nanocomposite PI/BN-4, et cela est observable à partir d'un

champ appliqué de 0,1 MV/cm. A 350 °C, on observe une augmentation de courant dans le cas du nanocomposite PI/BN-4 par rapport aux mesures à 300 °C. Cette augmentation est seulement d'une décade à 1,5 MV/cm. Les courants transitoires dans le PI non chargé, quant à eux, sont dégradés de 3 à 4 décades par rapport au nanocomposite PI/BN-4 pour cette même température et pour toute la gamme de champs appliqués.

Par ailleurs, dans le cas du nanocomposite PI/BN-4, quels que soient le champ appliqué et la température, les bosses de courant n'apparaissent jamais. Cela montre la disparition des phénomènes de type « courants limités par charge d'espace » (SCLC) qui entraînent la forte dégradation des propriétés électriques et diélectriques dans le PI. Les nanoparticules de BN semblent ainsi agir comme des pièges aux impuretés ioniques à haute température là où ces dernières deviennent très mobiles. En bloquant leur déplacement vers les électrodes, elles permettent de minimiser ou de retarder la formation d'une hétéro-charge d'espace conduisant à réduire fortement les phénomènes d'injection incontrôlables.

La Figure IV. 19 présente les densités de courant de conduction du PI non chargé et du PI/BN-4 (42,1 %vol) en fonction du champ appliqué pour différentes températures entre 200 °C et 350 °C. Alors que le courant de conduction a été extrait aux temps longs (1000 s) pour le PI/BN-4 (42,1 %vol), sa définition est plus délicate pour le PI. Nous avons choisi d'extraire la conduction avant l'apparition des bosses de courant afin d'analyser l'origine de leurs causes. Les courants de conduction sont donc estimés sur les plateaux avant le pic de courant quand cela est possible. On peut remarquer que pour les deux échantillons le courant dépend fortement de la température. Dans le cas du PI, les courants de conduction présentent des pentes comprises entre 1,7 et 2,4 pour des valeurs de champs inférieurs à 10^8 V/m. De telles valeurs nous orientent soit vers un phénomène d'injection soit SCLC. Dans le cas du PI/BN-4 (42,1%vol), deux régimes apparaissent. Entre 10^7 V/m et 10^8 V/m, des pentes de l'ordre de 0,8 à 1,5 caractérisent un régime ohmique. En revanche au-dessus de 10^8 V/m, des pentes comprises entre 4,4 et 5,2 montrent ici un phénomène SCLC.



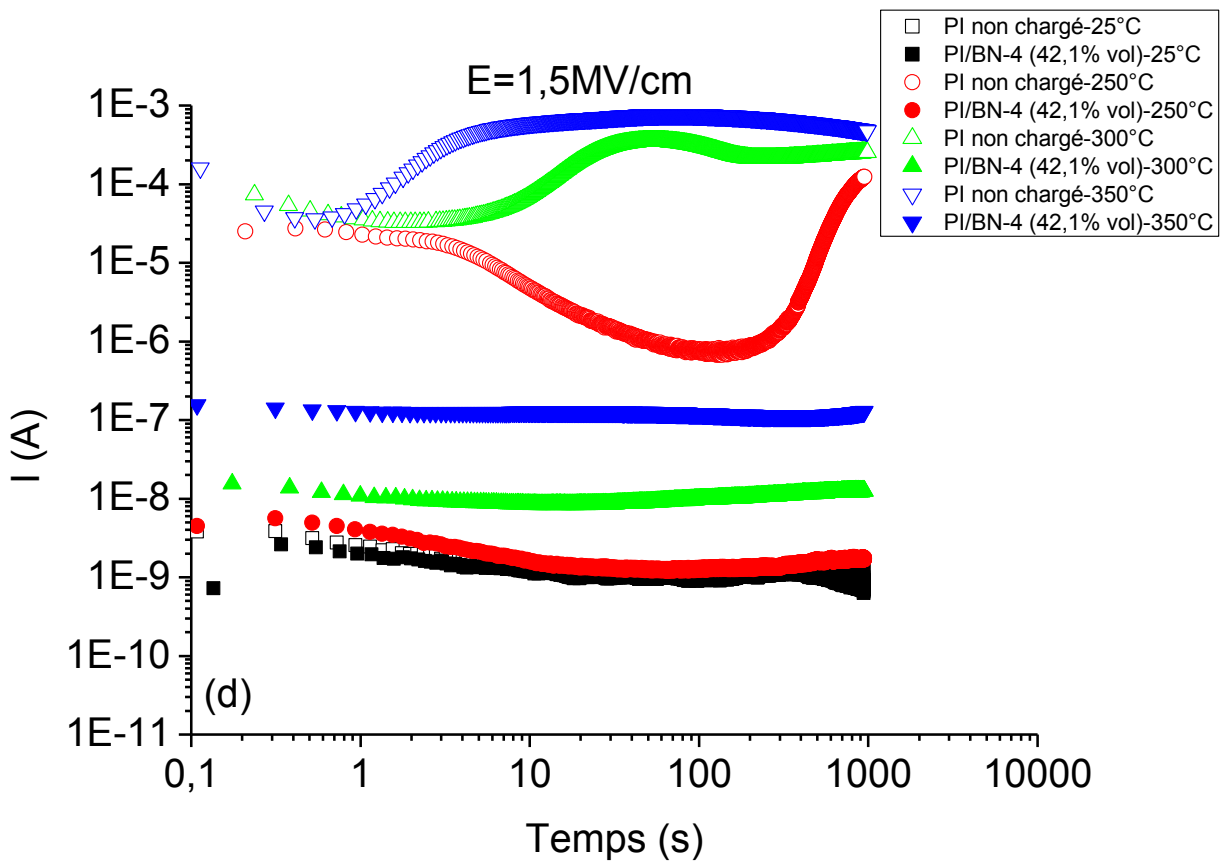
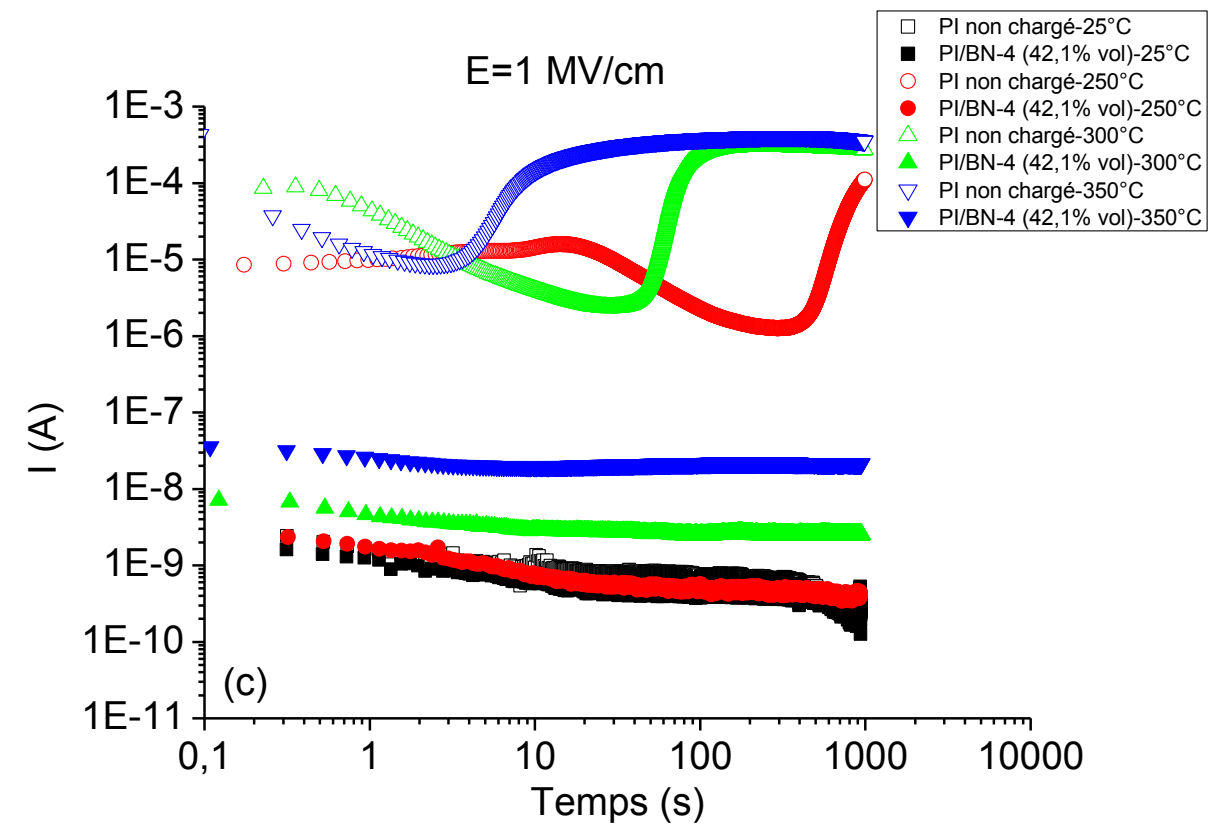


Figure IV. 18 : Courants de polarisation dans le PI non chargé et le PI/BN-4 (42,1 % vol) à 25, 250, 300 et 350°C, et pour des champs allant de 0,1 à 1,5 MV/cm (polarisation positive).

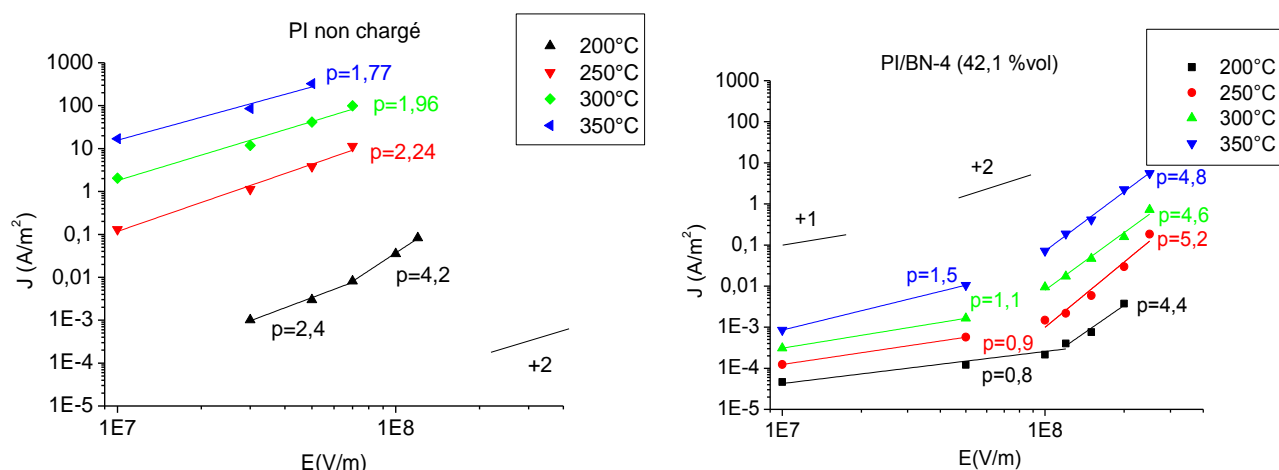


Figure IV. 19 : Densités de courant de conduction en fonction du champ appliqué et pour différentes températures de 200°C à 350°C pour le PI et le PI/BN-4 (42,1 % vol).

IV.5.2.1 Mécanismes de conduction

Dans le but de déterminer les mécanismes de conduction dominants, les mesures de courants de conduction ont été retracées dans les différentes représentations permettant de les identifier. Les mécanismes de conduction sous forts champs ($> 1\text{MV/cm}$) ne sont pas encore bien identifiés dans les polyimides. Récemment, Diaham *et al.* ont reporté pour la première fois des caractéristiques $\ln J(\ln V)$ complètes des courants limités par charge d'espace à température $> 320^\circ\text{C}$ et forts champs [Dia 2012b]. Il a été souvent reporté pour les champs relativement faibles que le transport de charge dans le PI correspond à de la conduction ionique par saut (*ionic hopping*) [Saw 1980, Ito 1990, Raj 2008].

Afin d'identifier les mécanismes responsables, les différentes représentations courant/champ, correspondant aux différents mécanismes de conduction détaillés dans le Tableau IV. 2, ont été étudiées. Parmi elles, sont souvent incriminés l'effet Schottky, l'effet Poole Frenkel, la conduction ionique et les courants limités par charges d'espaces (SCLC) dans les polymères.

Tableau IV. 2 : Différents mécanismes de conduction électrique.

Type de conduction	Mécanisme de conduction	Equation
Contrôlée par l'interface métal/isolant	Effet Schottky	$J_s = AT^2 \cdot \exp\left(-\frac{\phi_s - \beta_s E^{\frac{1}{2}}}{k_B T}\right)$
	Effet Schottky modifié	$J_s = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_s - \beta_s (\gamma E^{\frac{1}{2}})}{k_B T}\right)$
	Effet Fowler-Nordheim (Tunnel)	$J = \frac{e^2 E^2}{8\pi h \phi_s} \exp\left(-\frac{8\pi}{3heE} (2m)^{\frac{1}{2}} \phi_s^{\frac{3}{2}}\right)$
	Effet tunnel assisté thermiquement	$J_T = G(T) \exp\left(-\frac{\phi_s + DE^{\frac{1}{2}}}{k_B T}\right) \exp(CE^{\frac{1}{2}})$
Contrôlée par le volume de l'isolant	Effet Poole-Frenkel	$J_{PF} = J_0 \exp\left(-\frac{\phi_{PF} - \beta_{PF} E^{\frac{1}{2}}}{k_B T}\right)$
	Conduction ionique par saut	$I = Sqnf\lambda \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{q\lambda E}{2k_B T}\right)$
	Courants limités par charge d'espace avec pièges exponentiellement distribués	$J = q^{1-l} \mu N_c \left(\frac{2l+1}{l+1}\right)^{l+1} \left(\frac{l\epsilon\epsilon_0}{(l+1)H_T}\right)^l \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}}$

La Figure IV. 20 présente les caractéristiques courant/tension du PI et du PI/BN-4 (42,1 %vol) dans un tracé $\ln J(E^{1/2})$ pour différentes températures. Dans cette représentation, la présence de caractéristiques linéaires indique la première condition de présence de l'effet Schottky ou de l'effet Poole-Frenkel. Une façon de valider l'un de ces mécanismes est d'estimer la constante diélectrique à travers la pente de la droite. Dans le cas du PI, on observe la présence de droite pour toutes les températures. Dans le cas du PI/BN-4 (42,1 %vol), des linéarités sont observées uniquement à partir de 300 °C.

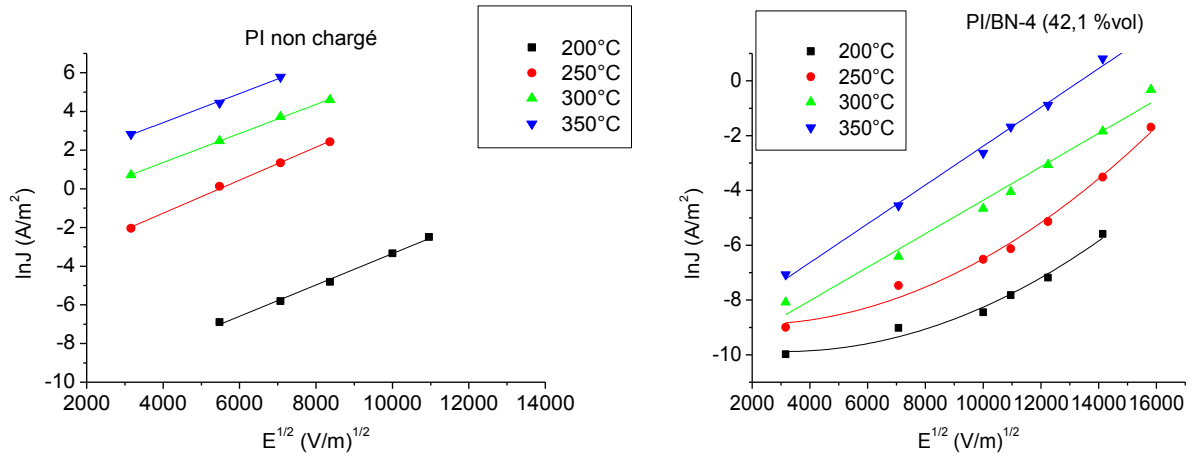


Figure IV. 20 : Caractéristiques $\ln J (E^{1/2})$ pour les PI et PI/BN-4 (42,1 % vol) suivant les représentations de Schottky et Poole-Frenkel.

Le Tableau IV. 3 présente les constantes diélectriques estimées à partir de ces 2 modèles pour le PI et le PI/BN-4 (42,1 % vol). On remarque que la permittivité estimée à travers le modèle de Schottky dans le cas du PI et du PI/BN-4 (42,1 % vol) est très faible par rapport à la permittivité réelle de ces matériaux (voir Figure IV. 15 (a) et (b)) respectivement de l'ordre de 2,9 et 3,4 quelle que soit la température. La permittivité calculée à travers le modèle de Poole-Frenkel est, quant à elle, supérieure aux permittivités théoriques des 2 matériaux sur toute la gamme de températures. Par conséquent, il semble que les modèles de Schottky et Poole-Frenkel ne soient pas à l'origine de la conduction dans ces matériaux.

Tableau IV. 3 : Permittivité extraite des modèles de Schottky et Poole-Frenkel pour le PI et PI/BN-4 (42,1 % vol).

Température (°C)	PI non chargé		PI/BN-4 (42,1%vol)	
	Permittivité Schottky	Permittivité Poole-Frenkel	Permittivité Schottky	Permittivité Poole-Frenkel
200	1,3	5,2	-	-
250	0,9	3,9	-	-
300	1	4,0	1,6	6,3
350	0,8	3,5	1	4

La Figure IV. 21 présente les caractéristiques courant/tension dans un tracé $\ln J (\ln V)$. Dans le cas du PI, on observe jusqu'à des champs limités à 0,7 MV/cm des droites de pente entre 1,77 et 2,4 pour les températures entre 200 °C et 350 °C. Dans ce cas des

pentés de l'ordre de 2 indiquent le simple démarrage du mécanisme SCLC. Dans le cas du PI/BN-4 (42,1 %vol) et pour des champs < 1 MV/cm des pentés entre 0,8 et 1,5 sont obtenues. Des pentés proches de 1 indiquent l'absence du mécanisme SCLC. Au-dessus de 1 MV/cm dans le cas du PI/BN-4 (42,1 %vol) les pentés des caractéristiques augmentent à des valeurs comprises entre 4,4 et 5,2. Cela met en évidence aux forts champs un mécanisme SCLC avec distribution de pièges.

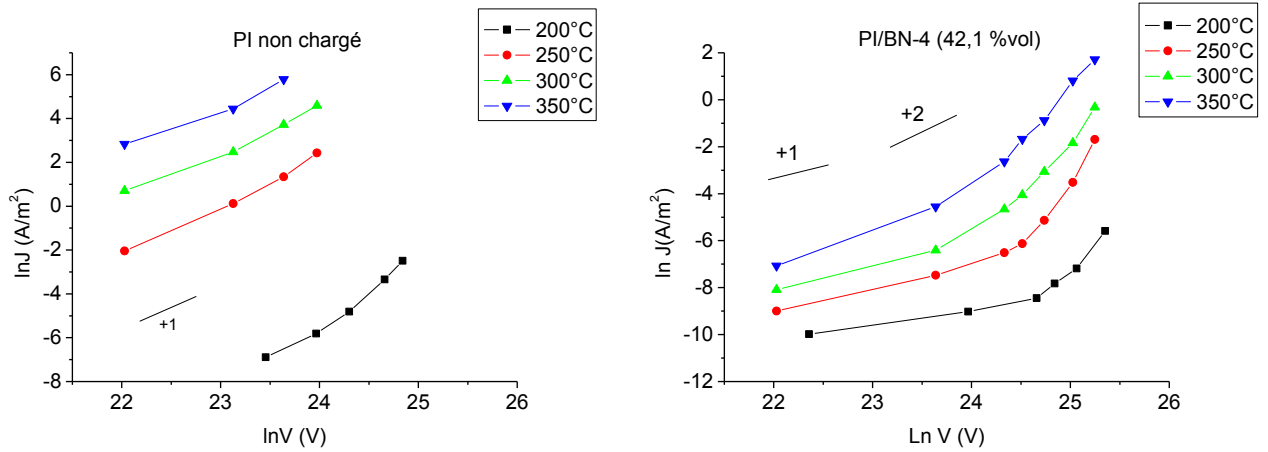


Figure IV. 21 : Caractéristiques $\ln J(\ln V)$ pour les PI et PI/BN-4 (42,1 % vol) suivant la représentation de courants limités par charge d'espace.

Dans la suite, on va s'intéresser au mécanisme de transport conduisant à la formation des charges d'espace. La Figure IV. 22 présente les caractéristiques courant/tension dans un tracé $\ln J(E)$ pour les films de PI et PI/BN-4 (42,1 %vol) aux différentes températures. Cette représentation renseigne sur la présence d'une conduction ionique par saut. Pour le PI et PI/BN-4 (42,1 %vol), on remarque la présence de linéarités quelle que soit la température. A travers les pentés de ces caractéristiques, on peut remonter à la distance de saut λ entre 2 pièges actifs consécutifs.

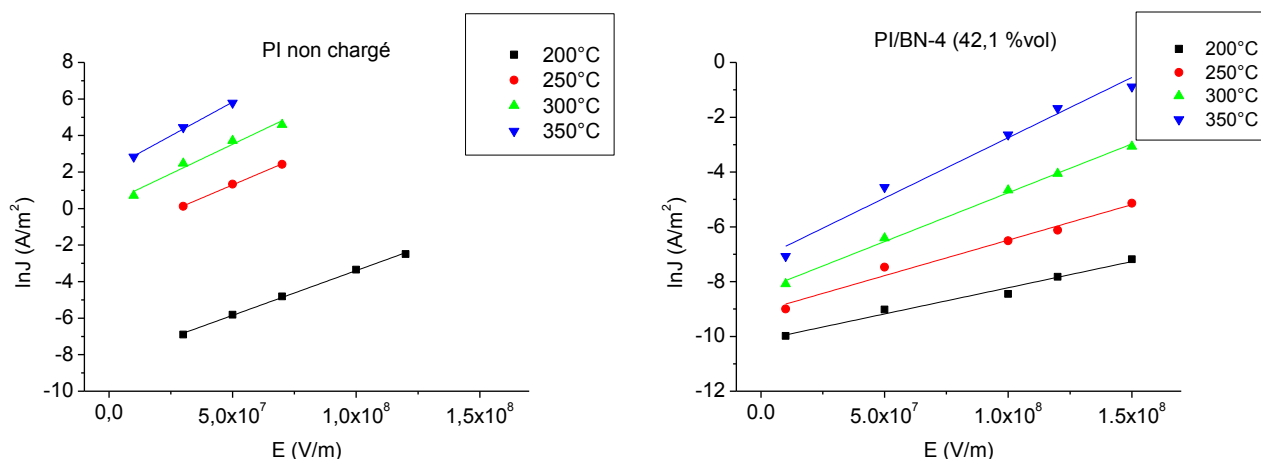


Figure IV. 22 : Caractéristiques $\ln J(E)$ du PI et PI/BN-4 (42,1 % vol) suivant la représentation de la conduction ionique par saut.

La Figure IV. 23 (a) présente l'évolution de la distance de saut ionique λ dans le PI non chargé et le PI/BN-4 (42,1 %vol) en fonction de la température. A 200 °C, la distance de saut est de l'ordre de 4 nm pour le PI et de 1,4 nm pour le PI/BN-4 (42,1 %vol). Cette plus petite distance pour le film nanocomposite montre l'action plus importante qu'ont les pièges sur les porteurs de charge ioniques. En effet, la Figure IV. 23 (b) présente l'évolution de la densité de pièges ($1/\lambda^3$). On remarque l'augmentation d'environ une décade de la densité des pièges à 200 °C pour le PI/BN-4 (42,1 %vol). Avec l'augmentation de la température, les distances de saut augmentent jusqu'à 8 nm et 3,8 nm à 350 °C respectivement pour les PI et PI/BN-4 (42,1 %vol) ce qui correspond à une diminution du nombre de pièges actifs pouvant bloquer ces porteurs de charge. Dans tous les cas, une densité de pièges plus importante reste présente dans le PI/BN-4 (42,1 %vol).

En résumé, il semble que le mécanisme de conduction ionique par saut soit le plus probable en dessous de 1 MV/cm. Au-dessus de 1-1,5 MV/cm, le mécanisme SCLC devient le mécanisme de conduction principal. Les nanoparticules de BN permettent de réduire la distance entre pièges (à travers l'augmentation de la densité de pièges) ce qui permet un contrôle plus efficace de la conduction électrique.

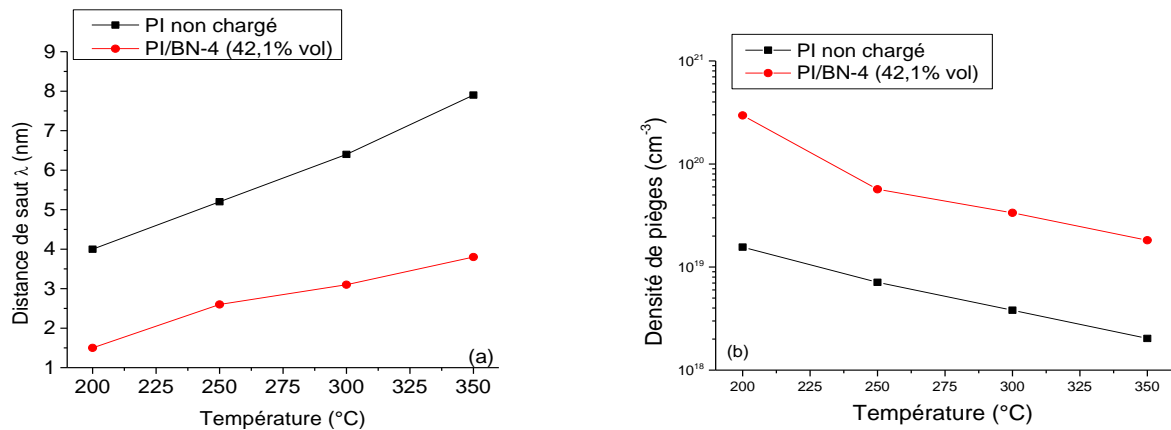


Figure IV. 23 : Distance de saut ionique (a) et densité de pièges (b) pour les PI et PI/BN-4 (42,1 % vol) en fonction de la température.

IV.5.3 Rigidité diélectrique

La Figure IV. 24 présente l'évolution du champ de rupture des films de PI et PI/BN-4 (42,1 % vol) en fonction de la température. Une légère dégradation du champ de rupture du PI/BN-4 (42,1 % vol) est observée à 25 °C par rapport au PI non chargé. A partir des températures supérieures à 200 °C, la rigidité diélectrique du nanocomposite reste quasi constante autour d'une valeur de 4,5 MV/cm et ce jusqu'à 350 °C. En revanche, la rigidité diélectrique du PI non chargé se dégrade fortement quand la température augmente atteignant une valeur de 1,8 MV/cm à 350 °C. La légère dégradation de la rigidité diélectrique du nanocomposite à 25 °C et 150 °C pourrait être expliquée par la réabsorption d'une légère quantité d'humidité durant les tests suffisante pour dégrader cette propriété à ces températures. A haute température, comme vu précédemment, les nanoparticules ont tendance à piéger et/ou ralentir les porteurs de charge ioniques à l'origine des forts courants dans le PI. Cela peut expliquer l'amélioration de la rigidité diélectrique dans le nanocomposite par rapport au PI non chargé par un effet de retardement de la formation de la charge d'espace.

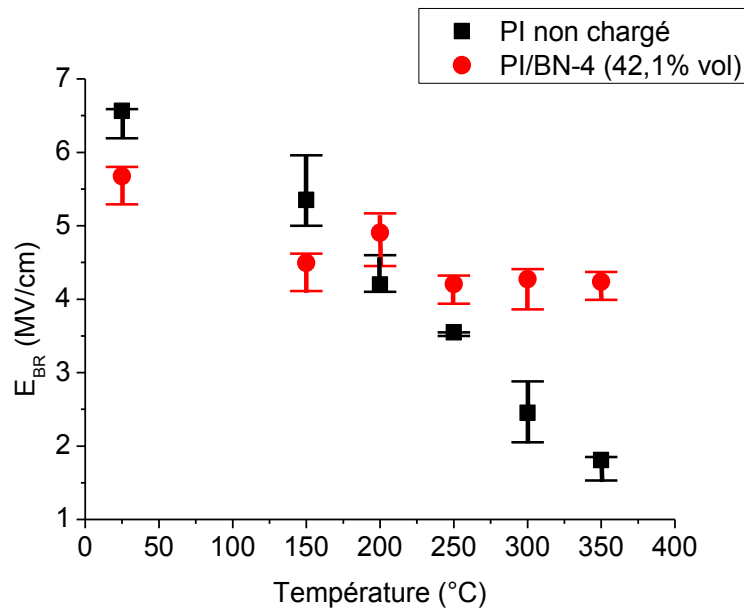


Figure IV. 24 : Champ de rupture du PI et PI/BN-4 (42,1 % vol) en fonction de la température.

IV.6 Influence du taux de chargement sur les propriétés diélectriques du PI/BN-4

Dans ce paragraphe, nous allons présenter la variation des propriétés électriques en fonction du taux de chargement en BN-4 dans le PI.

IV.6.1 Spectroscopie diélectrique

L'effet du taux de chargement sur la permittivité, le facteur de pertes et la conductivité DC à 0,1 Hz est illustré sur la Figure IV. 25. Alors qu'à basse température (<100 °C), les propriétés diélectriques des films PI/BN-4 ne sont pas affectées par la présence des nanoparticules quel que soit le taux de chargement, on remarque qu'à haute température (>200 °C), ces propriétés s'améliorent graduellement avec ce dernier (diminution de ε' et $\tan \delta$). Cependant, dès l'ajout d'une très faible quantité de BN-4 (1,6 %vol), les effets sont très prononcés. On observe ainsi une réduction de 2 à 3 décades de la conductivité DC entre 250 °C et 350 °C. L'augmentation du taux de chargement en nanoparticules de 1,6 %vol à 42,1 %vol permet de diminuer la conductivité DC d'un facteur 10 supplémentaire dans la même gamme de températures.

D'après ces résultats, et d'après les hypothèses donnés précédemment, ceci va dans le sens que plus on augmente la concentration des nanoparticules dans le PI, plus le libre

parcours moyen des charges ioniques dans le nanocomposite diminue bien qu'une faible quantité suffise à l'observation d'effets importants.

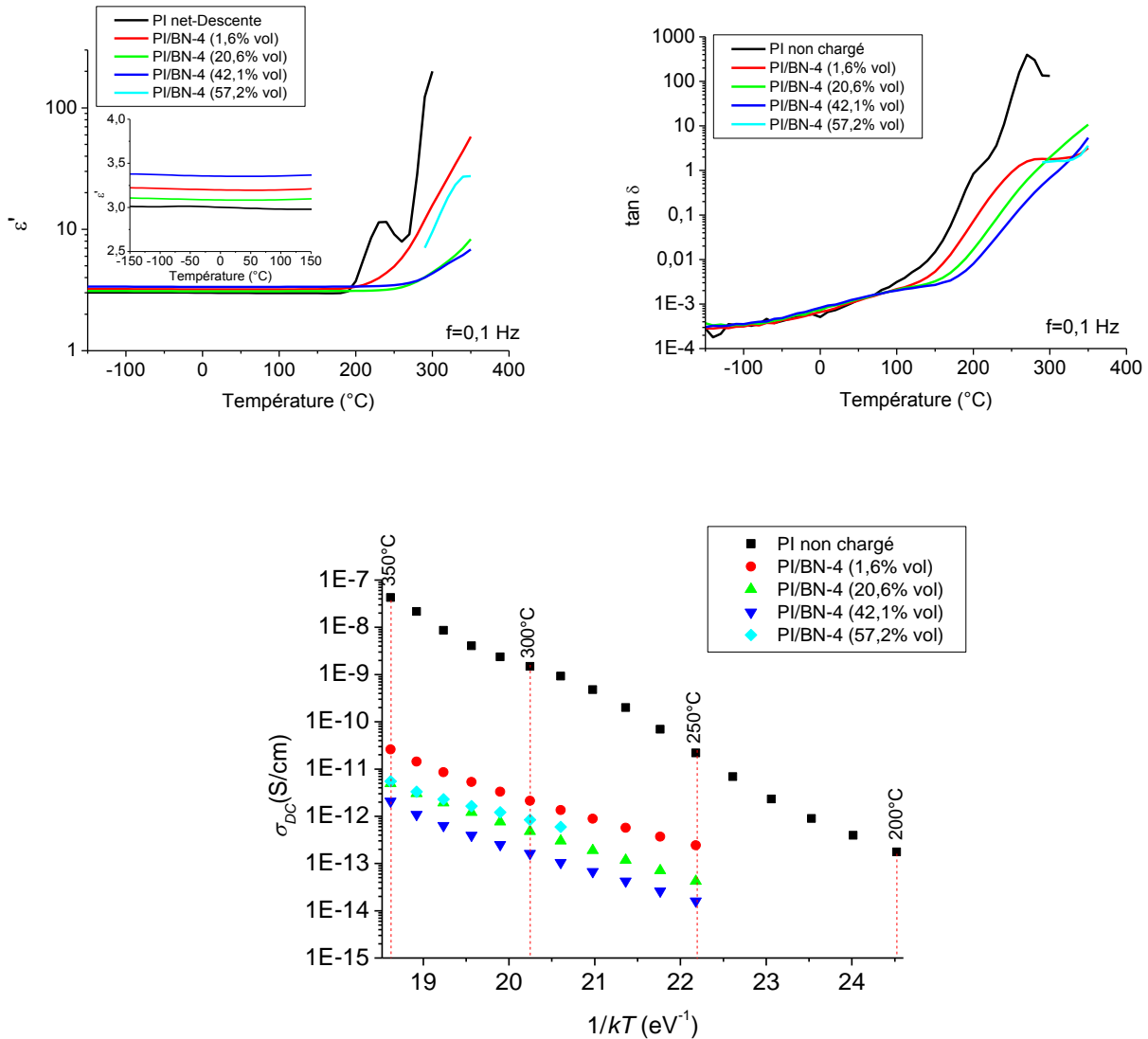


Figure IV. 25 : Effet du taux de chargement sur la permittivité, le facteur de pertes diélectriques et la conductivité DC à 0,1 Hz dans le PI/BN-4 en fonction de la température.

La conductivité DC est modélisée de la même façon qu'au paragraphe IV.3.1, en suivant la relation d'Arrhenius (cf. Figure IV. 26). On remarque que l'énergie d'activation reste quasiment indépendante du taux de chargement avec des valeurs de l'ordre de 1,08 à 1,3 eV.

Ceci irait dans le sens qu'il n'y a pas de modification des mécanismes de transport de charges.

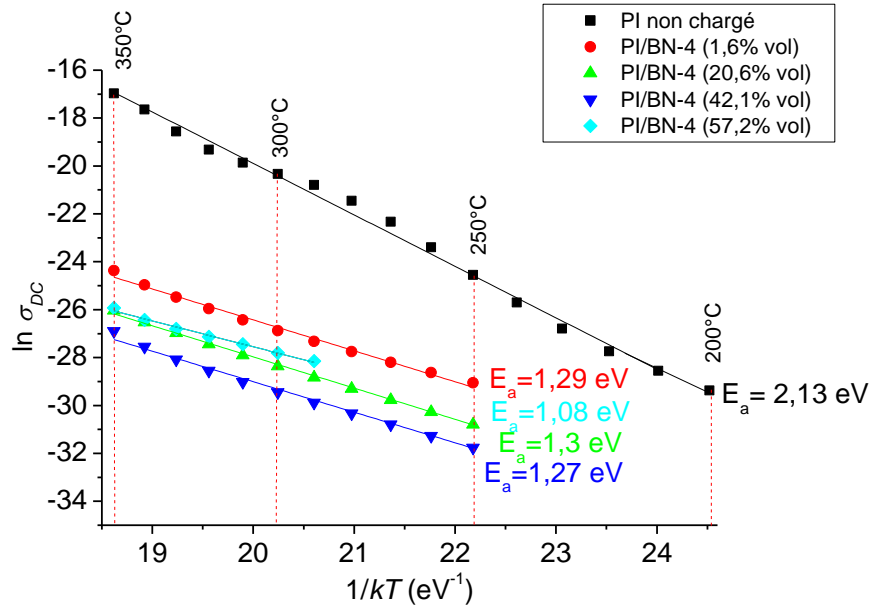


Figure IV. 26 : Modélisation de la conductivité DC suivant la loi d'Arrhenius du PI et du PI/BN-4 en fonction du taux de chargement.

IV.6.2 Courants de polarisation et de conduction

L'effet du taux de chargement sur les courants de polarisation est présenté sur la Figure IV. 27. De même pour la spectroscopie diélectrique faible champ, ici à moyen champ, on peut remarquer que dès un faible chargement de 1,6 %vol de BN-4 dans le PI les niveaux de courant de fuite sont fortement diminués. En revanche, ces courants sont indépendants du taux de chargement même à 300 °C et 1,5 MV/cm.

La Figure IV. 28 présente l'effet de taux de chargement sur les densités de courant de conduction du PI/BN-4 en fonction du champ appliqué pour différentes températures. On peut remarquer que la variation des niveaux de courant reste faible de l'ordre d'une demi-décade pour toute la gamme des taux de chargement étudiée. Cette variation ne suit a priori pas d'ordre particulier avec le taux de chargement. La différence est donc plutôt attribuée à la dispersion sur les lots d'échantillons réalisés. On retrouve pour tous les taux de chargement deux régimes électriques (2 pentes) différents, comme expliqué au paragraphe IV.3.2.1. Dans la suite, on va vérifier le mécanisme de conduction ionique par saut dans tous les PI/BN-4 pour des champs jusqu'à 2,5 MV/cm.

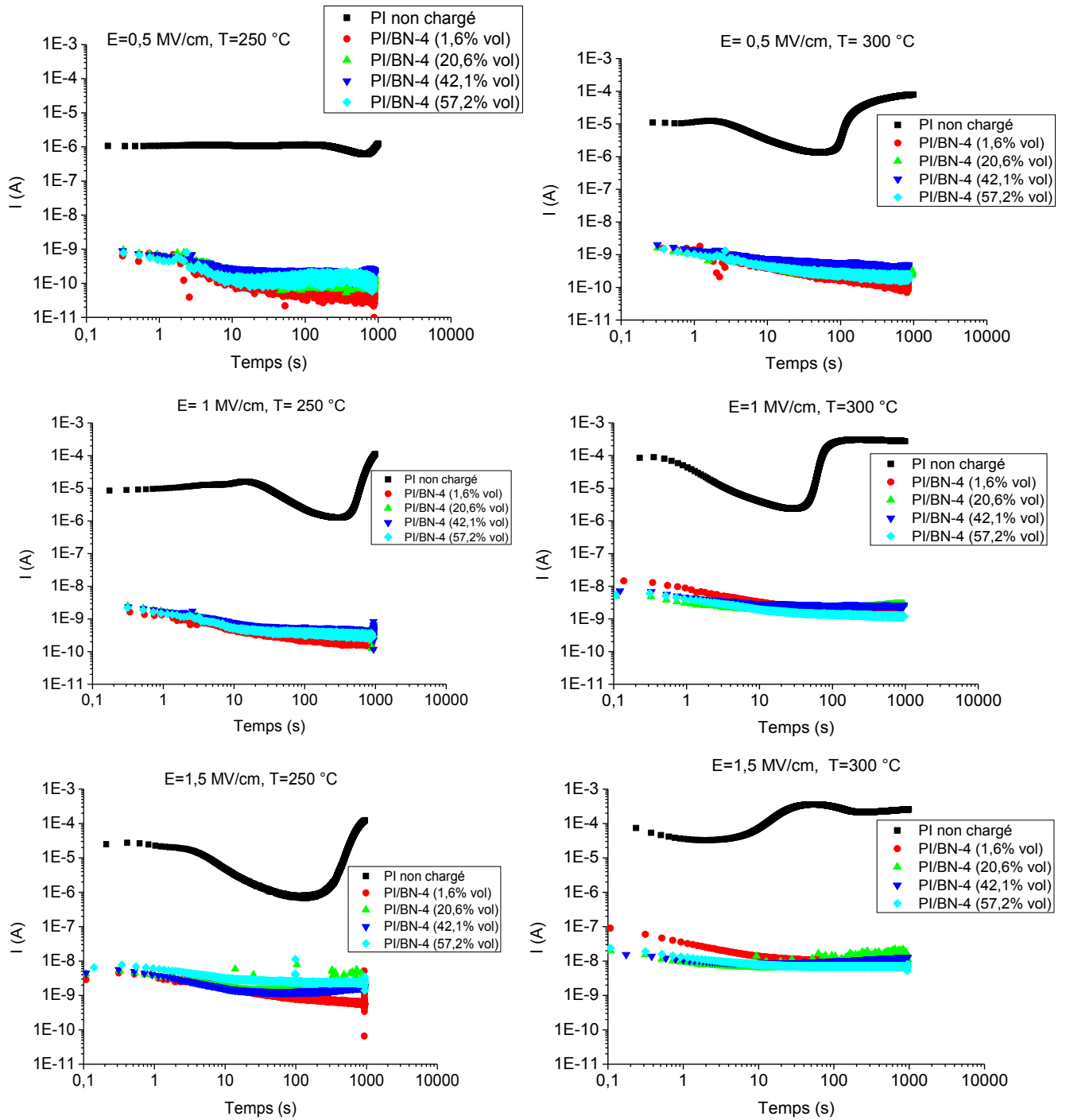


Figure IV. 27 : Effet du taux de chargement dans les PI/BN-4 sur les courants de polarisation à 250 et 300 °C pour des champs appliqués de 0,5 MV/cm, 1 MV/cm et 1,5 MV/cm (polarisation positive).

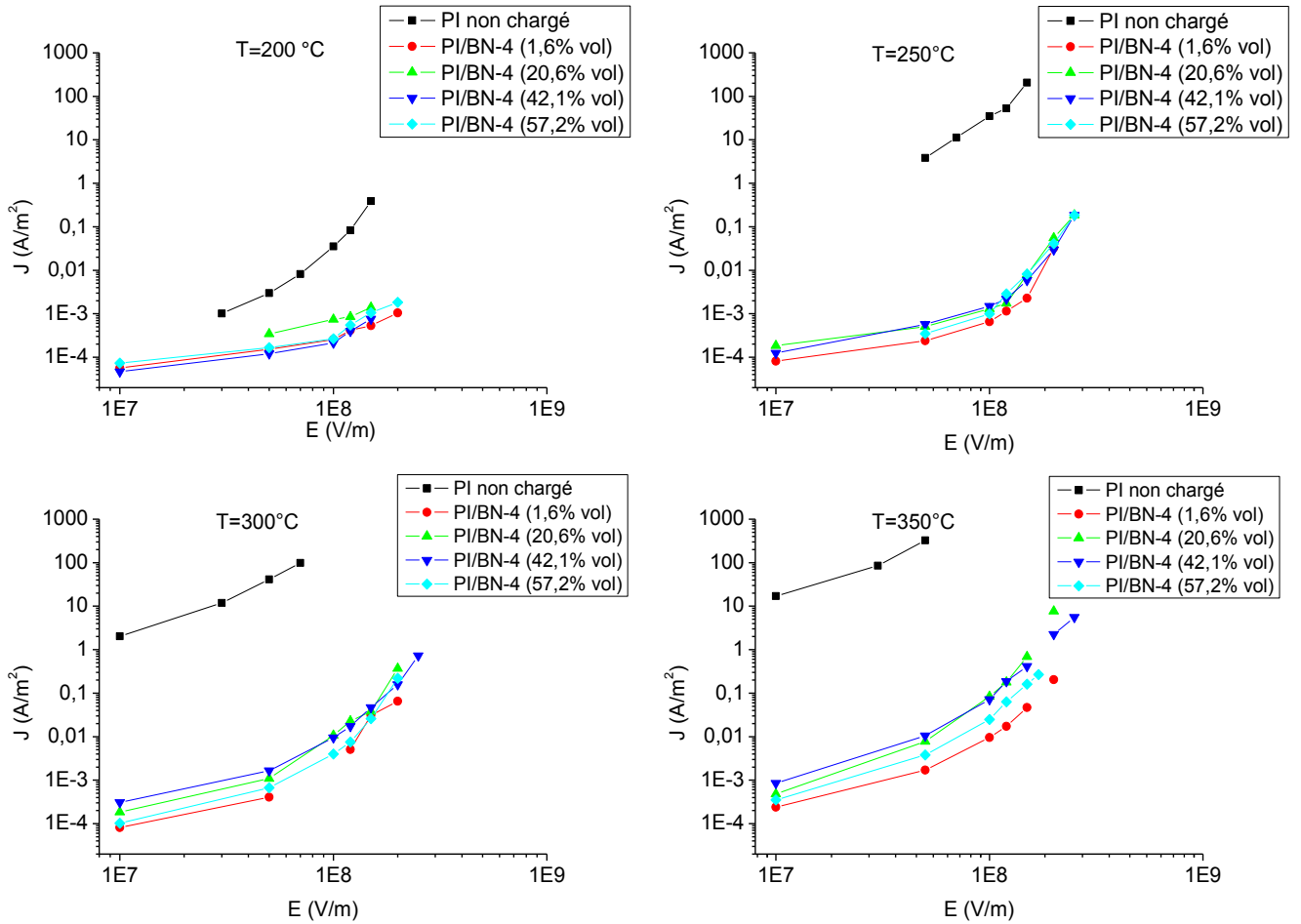


Figure IV. 28 : Densités de courant de conduction en fonction du champ appliqué et pour différentes températures de 200 °C à 350 °C pour les PI et PI/BN-4 (1,6 % vol à 57,2 % vol).

IV.6.2.1 Modélisation de la conduction ionique par saut

La Figure IV. 29 présente les tracés $\ln J(E)$ (conduction ionique par saut) pour les différents PI/BN-4 en température. On peut remarquer que pour tous les taux de chargement les caractéristiques $\ln J(E)$ sont linéaires quelle que soit la température, confirmant la présence d'un tel mécanisme de conduction. La distance de saut des porteurs de charge ioniques est donc extraite des pentes de ces caractéristiques et représentée en fonction de la température sur la Figure IV. 30 (a) et la densité de pièges est déduite (b). On peut remarquer que l'écart obtenu sur les distances de saut est très faible à 200 °C (environ 0,5 nm). Cet écart augmente avec la température (de l'ordre de 1,5 nm à 350 °C). Peu d'impact également sont visibles sur la densité de pièges. Cette étude nous confirme qu'il n'y a pas d'effet significatif du taux de chargement sur les

valeurs de la distance de saut et densité de pièges, et qu'une faible quantité de BN-4 suffit à obtenir les améliorations électriques optimales du matériau.

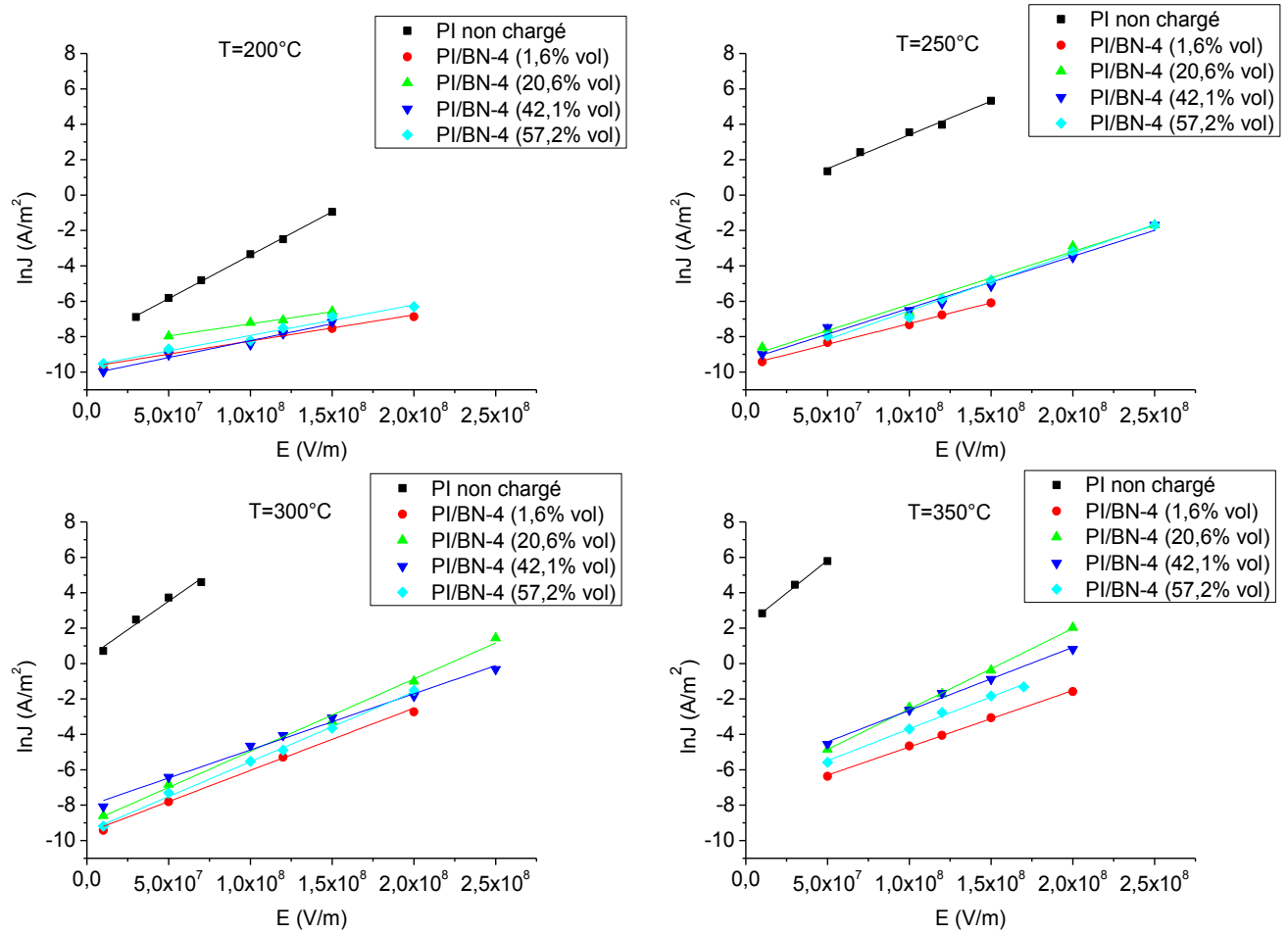


Figure IV. 29 : Modélisation des courants selon le mécanisme de conduction ionique par saut dans les PI et PI/BN-4 entre 200 et 350 °C.

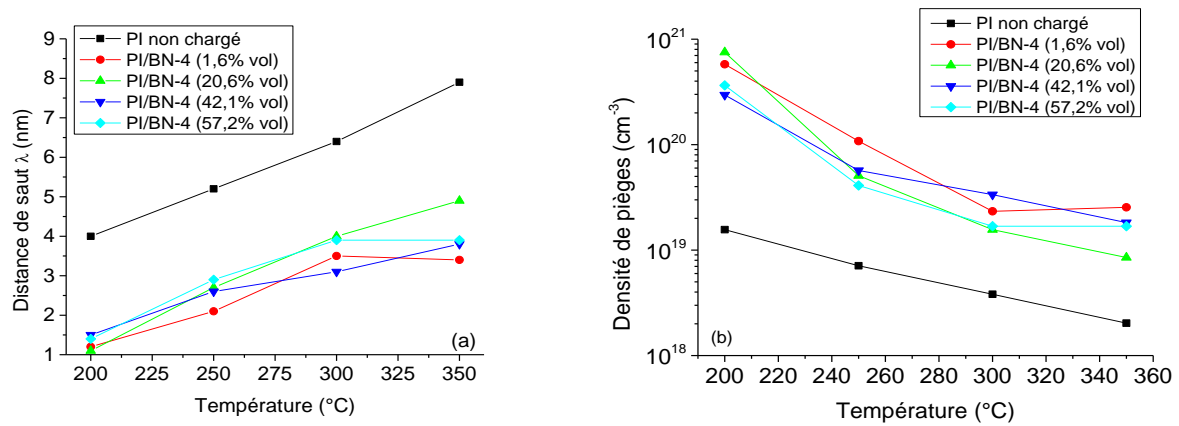


Figure IV. 30 : Distance du saut (a) et densité de pièges (b) pour le PI et les différents PI/BN-4 en fonction de la température.

IV.6.2.2 Discussion sur l'origine du piégeage des charges

L'ensemble des résultats électriques met en évidence l'influence de l'ajout de nanoparticules de BN-4 sur la limitation des mouvements macroscopiques des porteurs de charge intrinsèques contenus initialement dans la matrice PI. Les résultats de la modélisation du mécanisme de conduction ionique par saut confirment cette hypothèse à travers la forte diminution de la distance de saut entre deux pièges actifs. Cette diminution va dans le sens d'une augmentation de la densité volumique de pièges dans les PI/BN-4 par rapport au PI (cf. Figure IV. 30). On peut donc attribuer l'augmentation de la densité de pièges dans les PI/BN-4 à la présence des nanoparticules de BN-4. Il semblerait donc qu'un faible taux de chargement en BN-4 permet de piéger les porteurs de charge ioniques mobiles se déplaçant dans la matrice PI.

Un calcul permettant d'estimer le nombre de nanoparticules de BN-4 par unité de volume dans les films nanocomposites PI/BN-4 pour chaque taux de chargement a été réalisé, en considérant que les nanoparticules sont toutes des sphères de diamètre moyen de 40 nm (volume= $3,3 \times 10^{-17}$ cm³) et isolées les unes des autres. Ces calculs s'appuient également sur les mesures de masse volumique du PI, BN-4 et PI/BN-4. (cf. Tableau III. 3). Le Tableau IV. 4 présente une estimation des densités volumiques de nanoparticules de BN-4 contenues dans les films en fonction du taux de chargement volumique. Ce tableau présente également les étapes intermédiaires de calculs. On peut remarquer que pour 1,6 %vol la densité volumique de BN-4 est de l'ordre de 10^{14} particules/cm³. Cette densité volumique augmente jusqu'à 10^{16} particules/cm³ à 57,2 %vol. En comparant ces densités de nanoparticules aux densités de porteurs de charge intrinsèques mobiles dans le PI estimées par Diaham *et al.* [Dia 2012a], on peut remarquer qu'ils sont du même ordre de grandeur dans la gamme de températures 200 °C à 350 °C. Si l'on fait l'hypothèse que le nombre de porteurs de charge mobiles pouvant être piégés par une nanoparticule de BN-4 est très grand devant 1, cela pourrait donc expliquer que dès un faible taux de chargement en BN-4 (1,6 %vol), la densité volumique de nanoparticules soit suffisante à la création d'obstacles (pièges) permettant de réduire la mobilité des porteurs de charges ioniques.

Tableau IV. 4 : Densité volumique de BN-4 (40 nm) en fonction du taux de chargement.

Taux de chargement en BN-4 (%vol)	1,6	20,6	42,1	57,2
Masse volumique du PI/BN-4 (g/cm ³)	1,5	1,6	1,61	1,7
Masse du PI/BN-4 (mg)	7,6	4,0	5,7	6,3
Volume du PI/BN-4 (cm ³)	5,03E-03	2,52E-03	3,43E-03	3,68E-03
Volume occupé par BN-4 (cm ³)	8,14E-05	5,19E-04	1,44E-03	2,11E-03
Nombre de nanoparticules dans le film	2,46E+12	1,57E+13	4,37E+13	6,38E+13
Densité volumique de BN-4 dans le film (cm ⁻³)	4,9E+14	6,2E+15	1,2E+16	1,7E+16

IV.6.3 Rigidité diélectrique

L'effet du taux de chargement sur la rigidité diélectrique est illustré sur la Figure IV.31. A 200 °C, on remarque que les taux de chargement de 20,6 %vol et 42,1 %vol permettent une amélioration du champ de rupture du PI de l'ordre de 107 % et 119 % respectivement. Cependant, un taux de chargement de 57,2 %vol conduit à une diminution du champ de rupture de 131 %. Cette diminution est attribuée à la plus forte probabilité de présence d'agrégats dans le film à un tel fort taux de chargement pouvant initier une rupture diélectrique prématurée. Avec l'augmentation de la température jusqu'à 350 °C, la différence des champs de rupture entre le PI et les PI/BN-4 augmente. Un optimum de rigidité diélectrique est observé pour le PI/BN-4 (42,1 %vol) où l'on a une augmentation de 235 %. A partir de 300 °C, le champ de rupture pour le PI/BN-4 (57,2 %vol) devient supérieur à celui du PI qui s'effondre. Malgré la présence d'agrégats, il semblerait tout de même que les très forts taux de chargement permettent de limiter la chute de la tension de claquage.

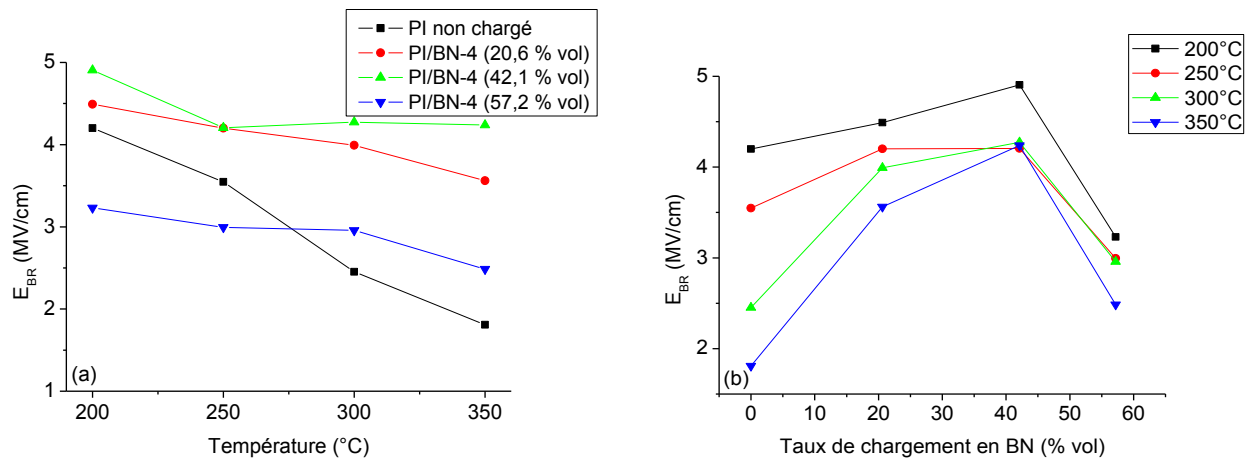


Figure IV. 31 : Effet du taux de chargement sur le champ de rupture du PI et PI/BN-4 en fonction de la température (a) et en fonction du taux de chargement (b).

IV.7 Influence de la taille des nanoparticules de BN

Dans ce paragraphe, nous allons présenter l'influence de la taille des nanoparticules de BN sur les propriétés électriques à haute température. Pour cela, les différentes propriétés mesurées sont présentées à des taux de chargement voisins pour les différentes tailles de nanoparticules.

IV.7.1 Conductivité DC

L'effet de la taille des nanoparticules sur la conductivité DC entre 200 et 350 °C est présenté sur la à faible et fort taux de chargement. On peut remarquer qu'à faible taux de chargement < 5 % vol (cf. (a)), la conductivité DC n'est quasiment pas modifiée pour le PI/BN-1 (2,4 % vol) par rapport au PI sur toute la gamme de températures. Ainsi son énergie d'activation de 2,2 eV reste voisine de celle du PI. Contrairement à ce dernier, le PI/BN-4 (1,6 % vol) présente une conductivité DC fortement améliorée comme présentée au paragraphe IV.4.1 avec une énergie d'activation fortement réduite à 1,29 eV. Le PI/BN-3 (4,8 % vol) présente, quant à lui, une conductivité DC améliorée d'environ une décade par rapport au PI. Son énergie d'activation de 2,12 eV reste identique à celle du PI.

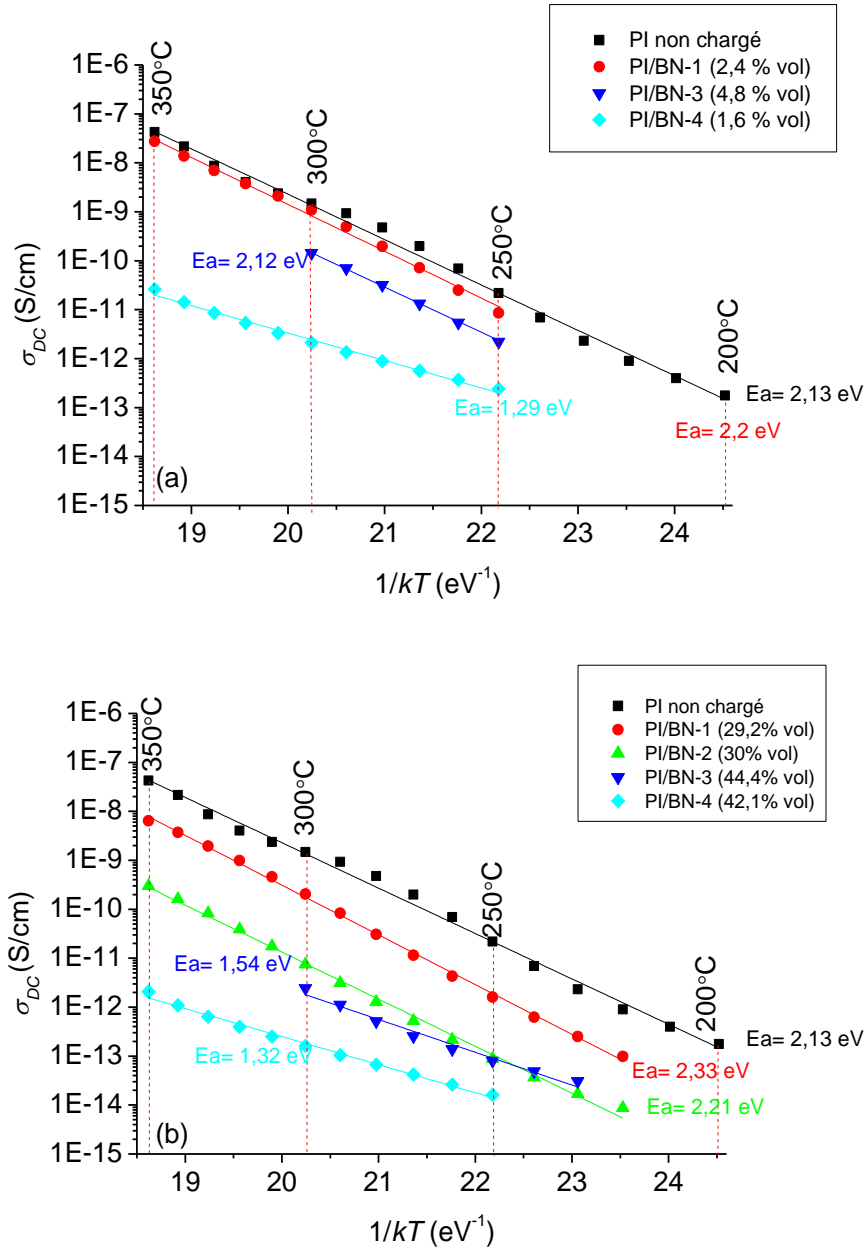


Figure IV. 32 : Conductivité DC des films PI/BN en fonction de la température pour des faibles (a) et forts (b) taux de chargement en nanoparticules.

A fort taux de chargement, les effets de la taille du BN sont beaucoup plus marqués sur la conductivité DC. Pour un taux de chargement identique autour de 29-30 % vol, les PI/BN-1 et PI/BN-2 présentent une forte différence de conductivité DC. En effet, le PI/BN-2 (30 % vol) présente des valeurs de σ_{DC} jusqu'à 1,5 décade plus petites que le PI/BN-1 (29,2 % vol). Cependant, leurs énergies d'activation de 2,21 eV et de 2,33 eV respectivement restent voisines pouvant indiquer l'absence de changement de mécanisme de conduction avec la diminution de la taille de ces nanoparticules. Notons

que dans ces deux cas et à de tels taux de chargement, ces deux films nanocomposites ont présenté des tailles d'agrégats $>1 \mu\text{m}$ (cf. Figure III. 23 et Figure III. 24). Pour un taux de chargement identique autour de 42-44 %vol, les PI/BN-3 et PI/BN-4 présentent une différence d'une décade au niveau de leur conductivité DC. De plus, les énergies d'activation diminuent à 1,54 eV et 1,32 eV respectivement, mettant en évidence un changement de mécanisme de conduction par rapport au PI (2,13 eV).

Au-delà des différences en taux de chargement, il semble donc à présent clair que la taille des nanoparticules de BN joue un rôle très important à la fois dans la diminution du niveau de conduction électrique comme du changement de mécanisme à l'origine du transport des porteurs de charge (i.e. diminution des énergies d'activation). L'étude de l'effet de la taille des nanoparticules sur le courant de polarisation permet d'approfondir ce point.

IV.7.2 Courants de polarisation

Une étude de l'effet de la taille des nanoparticules de BN sur les courants de polarisation des films PI/BN a été réalisée. La présente les mesures des courants de polarisation dans le PI/BN-1 (2,4 %vol et 10,8 %vol) et PI/BN-4 (1,6 %vol) à 300 °C sous 0,5 MV/cm et 1 MV/cm.

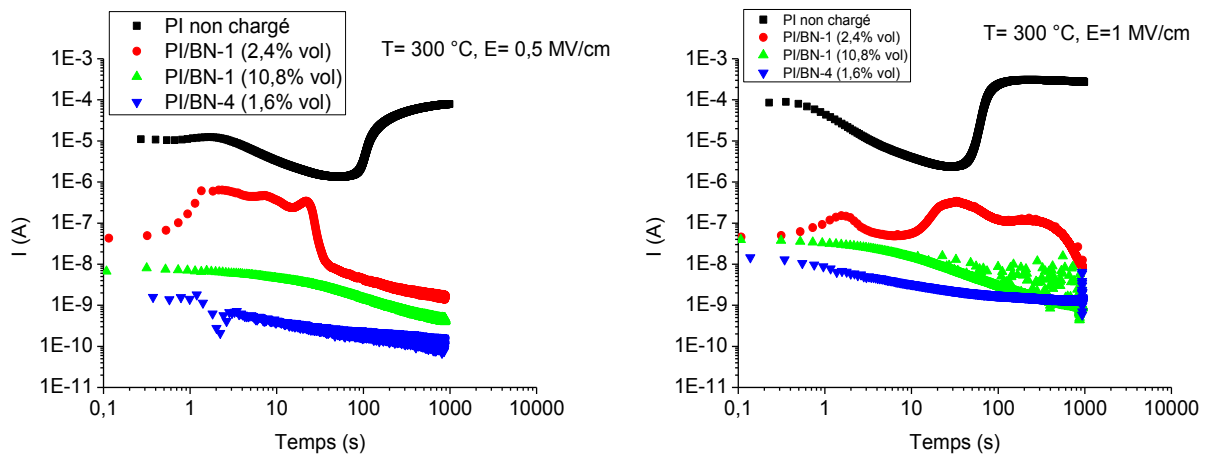


Figure IV. 33 : Courants de polarisation du PI/BN-1 (2,4 % vol et 10,8 % vol) et PI/BN-4 (1,6 % vol) à 300 °C sous 0,5 MV/cm et 1 MV/cm (polarisation positive).

Ici également, on remarque que pour des taux de chargement très faibles (1 à 2 %vol) l'effet de la taille des nanoparticules BN-4 (40 nm) impacte plus largement l'amplitude

des courants de fuite. En effet, les films PI/BN-4 (1,6 %vol) présentent des niveaux de courant de 1,5 à 3 décades inférieurs par rapport au PI/BN-1 (2,4 %vol). De plus, on remarque que le PI/BN-1 (2,4 %vol) présente un pic de courant très large aux temps courts mettant en évidence un déplacement collectif de porteurs de charge ioniques vers les électrodes peu perturbé par la présence du BN-1 à de telle quantité.

La présente également les courants de polarisation dans le PI/BN-1 (10,8 %vol) mesurés dans les mêmes conditions. On remarque dans ce cas que le niveau de courant de fuite est réduit par rapport au PI/BN-1 (2,4 %vol), sans atteindre celui du PI/BN-4 (1,6 %vol), mais en supprimant les pics de courant liés au déplacement des ions mobiles.

Le Tableau IV. 5 présente une estimation des densités volumiques de nanoparticules de BN-1 en fonction du taux de chargement volumique dans les films PI/BN-1. Les calculs ont été réalisés en assimilant le BN-1 à des particules sphériques de diamètre moyen de 120 nm. On peut remarquer cette fois que pour 2,4 %vol, la densité volumique de BN-1 est uniquement de l'ordre de 10^{13} particules/cm³. Cette valeur apparaît un ordre de grandeur inférieur par rapport au BN-4 pour des taux de chargement volumique similaires (ce qui est attendu). Ce tableau présente de la même façon les densités volumiques de BN-1 pour des taux de chargements supérieurs. On remarque qu'à 10,8 %vol, la densité volumique de BN-1 augmente d'une décade à environ 10^{14} particules/cm³, ce qui tend vers des densités de nanoparticules voisines de celles introduites pour le BN-4 à des taux de chargement plus faibles (1,6 %vol). Ainsi, il semblerait que la densité volumique de nanoparticules incorporées dans les films PI/BN joue un rôle primordial sur le piégeage des espèces ioniques mobiles présentes en densité de l'ordre de 10^{14} à 10^{16} par cm⁻³ dans le PI entre 200 °C et 350 °C (cf. [\[Dia 2012a\]](#)). Ceci est cohérent avec une amélioration observée des courants de fuite des PI/BN-1 (10.8 %vol) qui tendent vers ceux observés dans le PI/BN-4 (1,6 %vol).

L'ensemble de ces résultats va dans le sens qu'une densité volumique en nanoparticules de BN supérieure à 10^{14} particules/cm³ est indispensable au piégeage efficace et suffisant des porteurs de charge ioniques mobiles dans la matrice PI à haute température.

Tableau IV. 5 : Densité volumique de BN-1(120 nm) en fonction du taux de chargement.

Taux de chargement en BN-1 (% vol)	2,4	10,8	21	29,2
Masse volumique du PI/BN-1 (g/cm ³)	1,51	1,61	1,72	1,8
Masse du PI/BN-1 (mg)	0,011	0,028	0,023	0,01
Volume du PI/BN-1 (cm ³)	7,3E-03	17,4E-03	13,3E-03	5,5E-03
Volume occupé par BN-1 (cm ³)	17,4E-05	18,8E-04	28,1E-04	16,2E-04
Nombre de nanoparticules dans le film	1,9E+11	2,1E+12	3,1E+12	1,8E+12
Densité volumique de BN-1 dans le film (cm ⁻³)	2,6E+13	1,2E+14	2,3E+14	3,2E+14

IV.7.3 Rigidité diélectrique

L'effet de la taille des nanoparticules sur la rigidité diélectrique des différents PI/BN fortement chargés en fonction de la température est présenté sur la Figure IV.34.

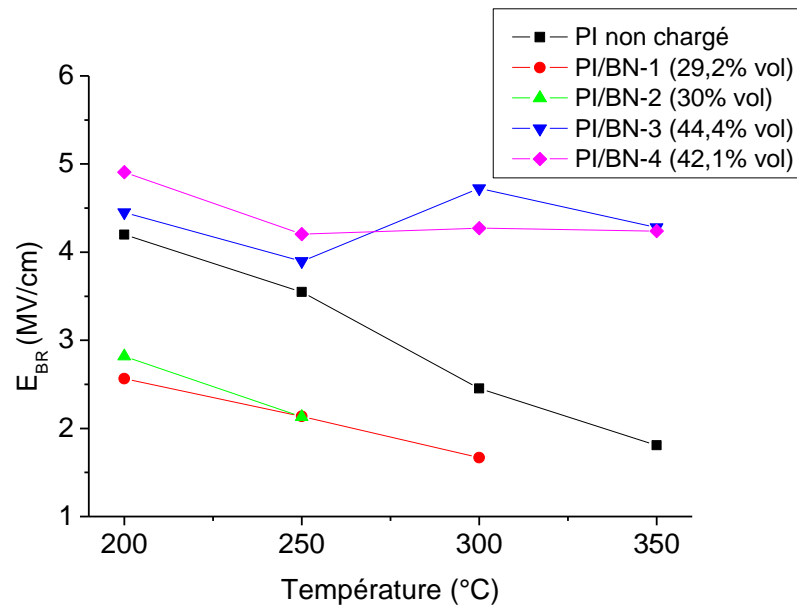


Figure IV. 34 : Champ de rupture en fonction de la température du PI et des différents films PI/BN a forts taux de chargement.

On peut remarquer que les PI/BN-3 (44,4 % vol) et PI/BN-4 (42,1 % vol) présentent une amélioration du champ de rupture dans la gamme de température 200-350 °C, par

rapport au PI non chargé. De plus, la rigidité diélectrique devient quasiment indépendante de la température autour de 4,5 MV/cm.

Les PI/BN-1 (29,2 %vol) et PI/BN-2 (30 %vol) présentent, quant à eux, une dégradation du champ de rupture dès 200 °C avec des valeurs inférieures à 3 MV/cm. On peut donc relier l'effet de la taille des nanoparticules ainsi que le contrôle de la taille des agrégats à la dégradation ou à l'amélioration de la rigidité diélectrique, selon le cas. On peut donc en conclure que les PI/BN nanocomposites chargés avec des nanoparticules de petite taille et bien dispersées permettent de renforcer de façon très importante la rigidité diélectrique du PI au-dessus de 200 °C. Ceci est très certainement en lien avec la maîtrise plus efficace des phénomènes de formation de charge d'espace pouvant entraîner la rupture.

IV.8 Conclusion

Ce chapitre a présenté l'effet de l'ajout de nanoparticules de BN de différentes tailles et en différentes concentrations sur les propriétés électriques du PI à haute température. Après avoir identifié les mécanismes physiques conduisant à une dégradation des propriétés électriques du PI au-dessus de 200 °C (liée au déplacement d'espèces ioniques dans le matériau), nous avons pu établir les liens existants entre le taux de chargement minimal et la taille des nanoparticules de BN nécessaire au piégeage efficace en volume des porteurs de charge ioniques, cause de la dégradation dans le PI non chargé. De plus, nous avons pu analyser à travers des mesures $J(E)$ et $\ln \sigma_{DC} (1/kT)$ les changements des mécanismes de conduction. Il semblerait que les nanoparticules de BN permettent de réduire les phénomènes de courants limités par charge d'espace en réduisant la distance du saut entre pièges (augmentation de la densité de pièges) par rapport à celle du PI. Dans le cas du PI/BN-4, un taux de chargement de 1,6 %vol, correspondant à une densité de nanoparticules de 10^{14} cm^{-3} dans le PI, apparaît comme suffisante à la stabilisation des courants de fuite à haute température réduisant la distance de saut entre pièges à des valeurs entre 1,2 et 3,4 nm dans la gamme 200-350 °C. L'augmentation du taux de chargement en BN-4 ne conduit pas à des améliorations supplémentaires des courants jusqu'à 1,5 MV/cm. Cependant, elle permet d'améliorer légèrement le champ de rupture pour un taux de chargement à 42,1 %vol.

La taille du BN présente, quant à elle, un fort impact à la fois au niveau de la conductivité DC, des courants de polarisation et de la rigidité diélectrique. Ainsi, pour les BN de plus grande taille (BN-1 et BN-2), les propriétés électriques jusqu'à 1 MV/cm présentent des améliorations sensibles mais à plus fort champ la rigidité diélectrique est fortement dégradée (inférieure à celle du PI). Cela semble pouvoir être expliqué par la plus faible capacité à pouvoir introduire de fortes densités de nanoparticules par unité de volume dans le PI et par la présence d'agrégats de plus grande taille. Seuls les PI/BN-3 et PI/BN-4 (diamètres des nanoparticules et des agrégats les plus faibles) présentent une amélioration du champ de rupture à haute température (~4,5 MV/cm entre 200-350 °C).

Finalement, l'ensemble de cette étude semble avoir mis en évidence des effets nanodiélectriques à haute température dans les films PI/BN conditionnés par l'introduction de nanoparticules de diamètre moyen inférieur à 100 nm et pour lesquels la taille des agrégats reste limitée entre 3 et 5 fois le diamètre moyen d'une nanoparticule. Les propriétés électriques obtenues semblent prometteuses et compatibles avec l'isolation électrique à haute température de composants à semi-conducteur grand gap tels que SiC et GaN.

Conclusion Générale

Dans ce travail de thèse, les nouveaux besoins en matériaux isolants thermostables nécessaires au fonctionnement de systèmes de l'électronique de puissance dans des applications >200 °C ont été présentés. Parmi ceux-ci, les polyimides (PI) présentent l'avantage d'une bonne stabilité thermique (300 °C à long terme) mais ont l'inconvénient de perdre leurs propriétés mécaniques et électriques à ces températures. Une voie novatrice pouvant permettre de renforcer ces propriétés physiques à haute température peut venir de l'introduction de nanoparticules inorganiques au sein de la matrice PI à travers la création d'effet nanodiélectrique. De plus, ces nouveaux matériaux présenteraient l'avantage de pouvoir être déposés de la même façon que les PI standards. Cependant, du point de vue des propriétés diélectriques, les premiers résultats reportés depuis 2003, principalement à la température ambiante, semblent montrer la grande difficulté de dispersion des nanoparticules dans le PI et les effets considérablement négatifs qu'elle induit. Par ailleurs, un soin particulier de la qualité de l'interface nanoparticules/polymère semble primordial pour révéler des effets nanodiélectriques.

L'objectif de cette thèse a été de synthétiser et de caractériser électriquement et thermiquement un nouveau matériau PI/BN nanocomposite chargé en nanoparticules de nitrure de bore (BN). Pour cela quatre types de nanoparticules de BN présentant des tailles différentes ont été choisis. De plus, l'impact du taux de chargement a été étudié jusqu'à des valeurs de l'ordre de 60 %vol. Ainsi, l'élaboration de films minces PI/BN (3-5 μm) a été réalisée après optimisation d'un procédé de dispersion amenant à un matériau nanocomposite où les nanoparticules présentent une bonne qualité de dispersion.

Dans un premier temps, la caractérisation des propriétés physico-chimiques des différents lots de nanoparticules de BN utilisées pour la fabrication des films PI/BN a été présentée. Cette étude nous a permis de définir les distributions de taille des nanoparticules ainsi que leur diamètre moyen, leur forme, la cristallographie précise de chacune d'elles, ainsi que leur hydrophilie initiale.

Dans un second temps, le procédé de fabrication des films nanocomposites a été présenté en expliquant les différentes étapes permettant d'optimiser la dispersion et la qualité morphologique des films. Le problème majeur rencontré dans le procédé de

fabrication a été la présence d'agrégats dans la matrice. Celle-ci a été résolue par sédimentation à l'aide de forces de centrifugation. Un second problème rencontré, et spécifique aux films PI/BN-4, implique l'apparition de fissures à la surface de ces derniers liées à la forte présence d'humidité (liaison OH et H₂O) adsorbée en surface des nanoparticules BN-4. L'application d'un prérecuit de séchage des nanoparticules BN-4 a permis l'élimination des fissures à la surface de ces films.

Dans un troisième temps, la conductivité thermique des films PI/BN-1 et PI/BN-4 à 25 °C a été étudiée en fonction du taux de chargement et pour deux tailles différentes de nanoparticules. Ainsi, une augmentation de la conductivité thermique dans le cas des films PI/BN-1 de 0,21 W/m.K jusqu'à 0,56 W/m.K en le chargeant jusqu'à 29,2 %vol a été obtenue. Celle des films PI/BN-4 a présenté, quant à elle, une faible augmentation ainsi que deux comportements différents. Un premier comportement inattendu où cette propriété se dégrade à faible taux de chargement, et un second où elle s'améliore pour des taux supérieurs à 20 %vol. La dégradation a été expliquée par la présence d'une résistance thermique à l'interface nanoparticule/PI très grande liée à la faible taille des nanoparticules BN-4 à faible concentration volumique. Celle-ci semble diminuer en augmentant le taux de chargement à travers la formation d'agrégats expliquant l'amélioration de la conductivité thermique au-dessus de 20 %vol. Cependant, il apparaît difficile (voire impossible) de pouvoir améliorer significativement la conductivité thermique du PI avec des nanoparticules de BN de taille <100 nm.

Finalement l'effet de l'ajout de nanoparticules de BN de différentes tailles et en différentes concentrations sur les propriétés électriques du PI à haute température a été présenté. Après avoir identifié les mécanismes physiques conduisant à une dégradation des propriétés électriques du PI au-dessus de 200 °C (liée au déplacement d'espèces ioniques dans le matériau), nous avons pu établir les liens existant entre le taux de chargement minimal et la taille des nanoparticules de BN nécessaires au piégeage efficace en volume des porteurs de charge ioniques. De plus, nous avons pu analyser à travers des mesures $J(E)$ et $\ln \sigma_{DC} (1/kT)$ les changements des mécanismes de conduction. Il semblerait que les nanoparticules de BN permettent de réduire les phénomènes de courants limités par charge d'espace en réduisant la distance de saut entre pièges (augmentation de la densité de pièges) par rapport à celle du PI. Dans le cas du PI/BN-4, un taux de chargement de 1,6 %vol, correspondant à une densité de nanoparticules estimée à 10^{14} cm^{-3} dans le PI, apparaît comme suffisante à la

stabilisation des courants de fuite à haute température, réduisant la distance de saut entre pièges à des valeurs entre 1,2 et 3,4 nm dans la gamme 200-350 °C. L'augmentation du taux de chargement en BN-4 ne conduit pas à des améliorations supplémentaires des courants jusqu'à un champ appliqué de 1,5 MV/cm. Cependant, elle permet d'améliorer légèrement le champ de rupture pour un taux de chargement optimum obtenu à 42,1 % vol.

La taille de la taille de particule de BN présente, quant à elle, un fort impact à la fois au niveau de la conductivité DC, des courants de polarisation et de la rigidité diélectrique. Ainsi, pour les particules de plus grande taille (BN-1 et BN-2), les propriétés électriques jusqu'à un champ appliqué de 1 MV/cm présentent des améliorations sensibles mais à plus fort champ la rigidité diélectrique est fortement dégradée (inférieure à celle du PI). Cela peut s'expliquer par la plus faible capacité à pouvoir introduire de fortes densités de nanoparticules par unité de volume dans le PI et par la présence d'agrégats de plus grande taille. Seuls les PI/BN-3 et PI/BN-4 (diamètres des nanoparticules et des agrégats les plus faibles) présentent une amélioration du champ de rupture à haute température (~4,5 MV/cm entre 200-350 °C).

L'ensemble de ce travail de thèse semble avoir mis en évidence des effets nanodiélectriques à haute température dans les films PI/BN conditionnés par l'introduction de nanoparticules de diamètre moyen inférieur à 100 nm et pour lesquels la taille des agrégats reste limitée entre 3 et 5 fois le diamètre moyen d'une nanoparticule. Les propriétés électriques obtenues semblent prometteuses et compatibles avec l'isolation électrique à haute température des nouvelles générations de composants à semi-conducteur grand gap, tels que SiC et GaN.

Des perspectives à ce travail de thèse viseront à étudier principalement l'impact de l'augmentation de l'épaisseur des films PI/BN sur leurs propriétés électriques. Pour cela, des procédés de dépôt par multicouches devront être utilisés et optimisés pour l'obtention de films d'épaisseur jusqu'à 20 µm. Par ailleurs, la volonté de l'équipe d'accueil d'étudier l'impact de ces nouveaux matériaux « en situation réelle » de son contexte applicatif (passivation de composants grand gap) amènera à devoir développer les procédés de gravure (par plasma ou voie humide) des PI/BN. Une des finalités sera alors d'observer l'impact de la qualité d'isolation des films PI/BN nanocomposites à haute température sur le comportement électrique de composants en fonctionnement.

ANNEXES

Annexe 1 :

Les Tableau A. 4 et Tableau A. 5 présentent la liste des principaux radicaux de dianhydride et de diamine, qui peuvent être utilisés pour la formation de différents PAA.

Tableau A. 4 : Liste des principaux radicaux du dianhydride [Sro 1991, Mai 2001].

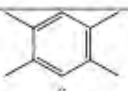
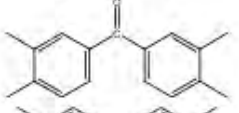

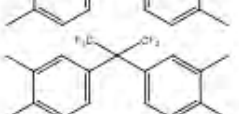
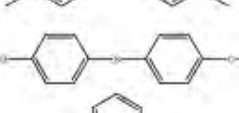
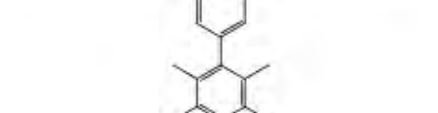
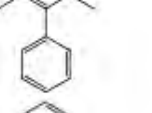
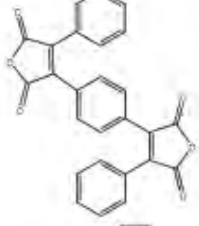
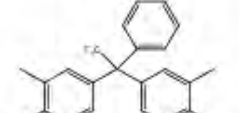
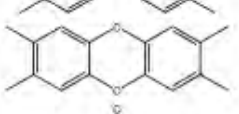
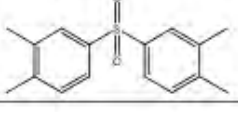
Dianhydride	Abréviation	Structure chimique du radical (–R–)
pyromellitic dianhydride	PMDA	
3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride	BTDA	
3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride	BPDA	
3,3',4,4'-oxydiphthalic anhydride	ODPA	
4,4'-hexafluoroisopropylidenebis(phthalic anhydride)	6FDA	
4,4'-bis(3,4-dicarboxyphenoxy) diphenylsulfide dianhydride	BDSDA	
3,6-diphenylpyromellitic dianhydride	DPPMDA	
1,4-phenylenebis-(phenylmaleic anhydride)	1,4-P(PMA)	
4,4'-(1-phenyl-2,2,2-trifluoroethylidene bis(phthalic anhydride)	3FDA	
4,4',5,5'-dioxydiphthalic anhydride	DODPA	
4,4',5,5'-sulfonyldiphthalic anhydride	DSO ₂ DA ou DSDA	

Tableau A. 5: Liste des principaux radicaux de la diamine [Sro 1991, Mai 2001].

Diamine	Abréviation	Structure chimique du radical (–R'–)
<i>p</i> -phenylene diamine	PPD ou <i>p</i> -PDA	
<i>m</i> -phenylene diamine	MPD ou <i>m</i> -PDA	
4,4'-methylene dianiline ou 4,4'-diaminodiphenyl methylene	MDA	
2-chlorophenylene diamine	ClPPD	--
benzidine	Bz ou BDA	
2,2'-dichlorobenzidine	2,2'-diClBz	--
3,3'-dimethylbenzidine	3,3'-diMeBz ou DBDA	
4,4'-oxydiphenylene ether ou 4,4'-diaminodiphenyl ether	ODA ou DDE	
4,4'-diaminobenzophenone	4,4'-DABP	
3,3'-diaminobenzophenone	3,3'-DABP	
4,4'-diaminodiphenyl sulfone	4,4'-SO ₂ D ou DDS	
4,4'-diaminodiphenyl sulfide	SDA	
1,4-bis-(4-aminophenoxy)benzene	APB 4-1,4	
1,4-bis-(3-aminophenoxy)benzene	APB 3-1,4	--
1,3-bis-(4-aminophenoxy)benzene	APB 4-1,3	
1,4-phenylindane diamine	DAPI	
2,2-bis-[4-(4'-aminophenoxyphenyl)] hexafluoropropane	4-BDAF	
1,1-bis-(4-aminophenyl-1-phenyl-2,2,2) trifluoroethane	3FDAM	
1,1-bis-(4-aminophenyl-1-phenyl-2,2,2) trifluoroethane	3FDAM	
2,2-bis-(4-aminophenyl) hexafluoropropane	<i>p,p'</i> -6FDAM	
2,2'-di-bis-(trifluoromethyl) benzidine	PFMB ou TFMB	
3,5-diaminobenzotrifluoride	DABF ou DABTF	

Annexe 2 :

Les modèles théoriques de la conductivité thermique utilisés pour l'interpolation des résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau A. 8 : Modèle des équations théoriques de la conductivité thermique de Maxwell, Bruggman, Hamilton et Hasselman [Fri 1924, Bru 1935, Ham 1960, Ham 1962, Has 1987, Nan 1997, Ord 2012].

Modèle	Formule correspondante
Maxwell	$\lambda_c = \lambda_m \frac{[2\lambda_m + \lambda_p + 2f(\lambda_p - \lambda_m)]}{[2\lambda_m + \lambda_p + f(\lambda_p - \lambda_m)]}$
Bruggman	$1 - f = \left(\frac{\lambda_p - \lambda_c}{\lambda_m - \lambda_c} \right) \cdot \left(\frac{\lambda_m}{\lambda_c} \right)^{1/3}$
Hamilton	$\lambda_c = \lambda_m \left(\frac{\lambda_p + (n-1)\lambda_m + (n-1)(\lambda_p - \lambda_m)f}{\lambda_p + (n-1)\lambda_m - (\lambda_p - \lambda_m)f} \right)$
Hasselman	$\lambda_c = \lambda_m \frac{[\lambda_p(1 + (n-1)\alpha) + (n-1)\lambda_m] + (n-1)f[\lambda_p(1-\alpha) - \lambda_m]}{[\lambda_p(1 + (n-1)\alpha) + (n-1)\lambda_m] - f[\lambda_p(1-\alpha) - \lambda_m]}$
Nan	$\lambda_c = \lambda_m \left(\frac{1 + \sigma A f}{1 - A f} \right)$
Ordenez	$\frac{\lambda_c}{\lambda_m} = \alpha' + U_+ + U_-$

$\lambda_c, \lambda_m, \lambda_p$ sont les conductivités thermiques du composite, de la matrice et des nanoparticules respectivement.

f est la fraction volumique des nanoparticules.

$n = \frac{3}{\psi}$ où ψ est la sphéricité de la particule

$\alpha = \frac{a_k}{a}$ où a_k est le rayon de Kapitza et a est le rayon des nanoparticules, $a_k = R_B \lambda_m$ où R_B est la résistance de barrière à l'interface nanoparticules/matrice.

$\sigma = 2$ pour les sphères.

$$\beta^{-1} = \frac{\lambda_m}{\lambda_p} + \frac{a_k}{a} \text{ et } A = \frac{\beta - 1}{\beta + \sigma}$$

$$\frac{1}{\alpha'} = \frac{\lambda_c}{\lambda_p} + \frac{a_k}{a} ; U_{\pm} = \beta' \sqrt{\frac{\alpha'}{2}} \sqrt{1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\beta'^3}{27\alpha'^2}}}, \beta' = (1 - \alpha')(1 - f)$$

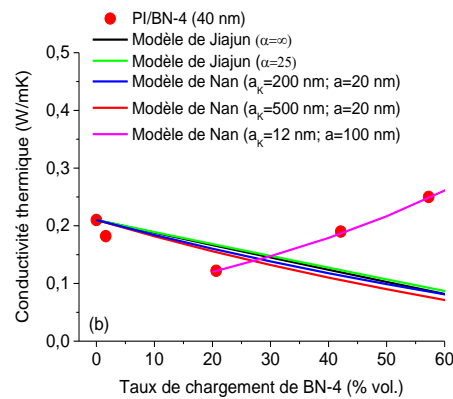
Le présente les différentes valeurs de sphéricité qui est en relation avec la dimension de la particule.

Tableau A. 9: Sphéricité en fonction de la forme de la particule [Koc 2012].

Shape of a particle	Dimension	Sphericity, ψ
sphere	$R=1$	1
cube	$a = \left(\frac{4}{3}\pi\right)^{1/3}$	0.81
prism	$a=b=1, c=\frac{4}{3}\pi$	0.67
prism	$a=b=2, c=\frac{\pi}{3}$	0.77
cylinder	$R=1, h=\frac{4}{3}$	0.86
cylinder	$R=2, h=\frac{1}{3}$	0.43
cylinder	$h=1, r=\frac{2}{\sqrt{3}}$	0.80
ellipsoid	$a=b=0.75, c=1.778$	0.90
ellipsoid	$a=b=0.5, c=4$	0.64
ellipsoid	$a=b=0.1, c=100$	0.13

Etude des limites des modèles :

La différence entre le modèle de Jiajun et celui de Nan, est que le premier est valable et spécifique pour des nanoparticules sphériques et des faibles taux de chargements, alors que le second n'est pas spécifique pour des nanoparticules sphériques.



Annexe 3 :

Les différents mécanismes de conduction utilisés durant cette étude sont détaillés ci-dessous

Mécanisme de Schottky

Cette théorie décrit la dépendance de la hauteur de la barrière d'injection thermique et l'injection des porteurs de charge du métal dans le diélectrique lors de l'application d'un champ électrique en suivant l'équation suivante [Sessler-86, Wintle-93]:

$$J_s = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_s - \beta_s E^{\frac{1}{2}}}{kT}\right) \quad (\text{éq A.1})$$

$$\text{avec } \beta_s = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s}\right)^{1/2} \quad (\text{éq A.2})$$

où J_s est la densité du courant, A est la constante d'émission (indépendante du champ appliqué E et de la température T , égale à 200 A.cm^{-2}), ϕ_s est le travail de sortie effectif entre le niveau de Fermi du métal et la bande de conduction du diélectrique, k est la constante de Boltzmann = $8,617 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$, e est la charge électronique = $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$, ϵ_0 est la permittivité du vide = $8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ et ϵ_s la constante diélectrique.

D'après la pente de la courbe représentant $\ln(J_s)$ en fonction $E^{1/2}$, la valeur de β_s peut être calculée. La déviation des valeurs de la constante diélectrique dérivée de l'équation de Schottky par rapport aux valeurs mesurées a été attribuée aux couches de charges d'espace proches de l'électrode qui modifient le champ effectif à l'interface diélectrique-métal. Une équation de Schottky modifiée [Sessler-86, Lewis-84] prenant en compte la présence de la charge d'espace est exprimée comme suit :

$$J_s = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_s - \beta_s (\gamma E)^{\frac{1}{2}}}{kT}\right) \quad (\text{éq A.3})$$

où γ est un facteur qui exprime la variation du champ électrique introduite par les charges d'espace à l'interface électrode-isolant.

Mécanisme de Poole-Frenkel

Le mécanisme de Poole-Frenkel dans le volume est l'analogie de l'injection de Schottky à l'interface métal-isolant. Ce mécanisme tient compte du possible piégeage et dépiégeage des porteurs de charge par activation thermique. Contrairement au phénomène Schottky, où la barrière d'injection est diminuée par la charge présente dans le diélectrique, le mécanisme de Poole-Frenkel est basé sur la diminution de la hauteur de la barrière de potentiel à franchir grâce à l'application d'un champ électrique [Sessler-86, Wintle-93]. L'expression de la densité de courant résultant de ce phénomène peut être écrite:

$$J_{PF} = J_0 \exp\left(-\frac{\phi_{PF} - \beta_{PF} E^{\frac{1}{2}}}{kT}\right) \quad (\text{éq A.4})$$

$$\text{avec } \beta_{PF} = 2\beta_s \quad (\text{éq A.5})$$

La même représentation graphique que celle du mécanisme Schottky est utilisée afin de vérifier la présence du mécanisme de Poole-Frenkel mais les valeurs théoriques de la permittivité sont quatre fois celles obtenues par la loi Schottky. En comparant les deux valeurs, le mécanisme le plus dominant peut être déterminé. Une analyse 3D a été reportée par Ieda *et al* [Ieda-71]. Dans laquelle un facteur 2 est introduit dans le dénominateur de la fonction exponentielle.

Conduction ionique par saut

Sous l'effet d'un fort champ électrique et/ou de la température, le mouvement vibrationnel des ions voisins est suffisamment grand pour permettre un saut de l'ion d'un site à un autre. Ce mécanisme constitue le courant ionique. Entre les mailles adjacentes dans un cristal un potentiel existe, et E_a est l'énergie d'activation exprimée généralement en eV. Même en l'absence d'un champ externe, un certain nombre de sauts d'ions se font, d'un site à un autre, dû à l'excitation thermique. Dans ce cas, un nombre de sauts égaux se fait dans chaque direction et le flux de courant résultant est nul. En présence d'un champ externe suivant la direction x , un décalage de la hauteur de la barrière est observé : la barrière diminue dans une direction de la valeur de $e \cdot E \cdot \lambda$, où λ est la distance entre deux sites adjacents, et augmente du même taux dans la direction

opposée. En pratique, il est suffisamment précis d'exprimer le courant comme suit [Raju-92, Wu-95] :

$$I = Sqn f \lambda \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \sinh\left(\frac{q\lambda E}{2kT}\right) \quad (\text{éq A.6})$$

où S est la section de l'électrode, E_a l'énergie d'activation, q la charge des porteurs, n la densité des porteurs, f la fréquence de vibration des porteurs, k la constante de Boltzmann, E le champ appliqué et λ est la distance de saut ionique.

En faisant l'hypothèse que le champ électrique est élevé ($q\lambda E \gg 2k_B T$) l'équation de courant peut être écrite comme suit:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{q\lambda E}{2kT}\right) \quad (\text{éq A.7})$$

$$\text{avec } I_0 = Sqn f \lambda \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{éq A.8})$$

La distance de saut ionique λ peut quand à elle être déduite de la pente de la droite de $\ln I$ vs. E .

Courants limités par charge d'espace (SCLC)

Les charges injectées de l'électrode traversent le corps du matériau jusqu'à atteindre l'électrode opposée. Si le taux d'injection est égal au taux de mobilité, les charges ne s'accumulent pas dans les régions proches des interfaces et le contact est dit ohmique. Si la mobilité est faible, ce qui est généralement le cas pour de nombreux polymères, les charges ont tendance à s'accumuler dans le matériau et le champ électrique dû aux charges accumulées va influencer le courant de conduction. La relation linéaire entre le champ et le courant ne s'applique plus qu'à très faibles champs. Dans le cas d'un diélectrique contenant des pièges, sous fort champ, le courant augmente plus rapidement qu'une fonction linéaire et peut dépendre du carré ou du cube du champ électrique. Ce mécanisme est référé au courant limité par charge d'espace (SCLC). En augmentant le champ électrique, les régions de charges d'espace vont se rapprocher de plus en plus. Le nombre de porteurs de charges, leur type, leur mobilité, l'épaisseur de la région de charges d'espace sont des paramètres qui influent sur le SCLC. La présence de pièges

implique la création d'une nouvelle espèce de charges piégées et réduit le SCLC par plusieurs ordres de grandeur et la relation entre la densité de courant et la tension doit être modifiée par un paramètre de piégeage θ et va s'exprimer comme suit.

$$J = q^{1-l} \mu N_c \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \left(\frac{l \varepsilon \varepsilon_0}{(l+1) H_T} \right)^l \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad (\text{éq A.9})$$

μ étant la mobilité des porteurs libres, d l'épaisseur du diélectrique, N_c est la densité de charge, H_T est la densité de piège et l est un coefficient.

Publications personnelles

Brevet

Dépôt d'un BREVET sur les matériaux développés dans cette thèse, 2013.

Conférences internationales avec comité de lecture

F. Saysouk, S. Diaham, M.-L. Locatelli, B. Schlegel, V. Salles, Z. Valdez-Nava, M. Kozako, T. Lebey and E. Flahaut, "*Process Influence on the Moisture Absorption in a Polymer Nanocomposite*" CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA MONTREAL, Canada (octobre 2012).

F. Saysouk, S. Diaham, M.-L. Locatelli, B. Belkerk, Y. Scudeller, V. Salles, R. Chiriac and F. Toche " *Enhancement of the Thermal Conduction of Polyimide/Boron Nitride Nanocomposites*" CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA. Chine (octobre 2013).

S. Diaham, **F. Saysouk**, M.-L. Locatelli, and T. Lebey "*Dielectric Properties of Polyimide/Boron Nitride Nanocomposites at High temperature*" CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA MONTREAL, 2014.

D. Fabiani, P. Mancinelli, S. Diaham, **F. Saysouk**, Z. Valdez-Nava, J. Castellon and M. Fréchette "*Low Frequency Dielectric Response of Multilayer Graphene/Epoxy Nanocomposites*" CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA Chine (octobre 2013).

J. Castellon, S.Agnel, D. Fabiani, S. Diaham, **F. Saysouk**, Z. Valdez-Nava, and M. Fréchette " *Space Charge Accumulation on Multilayer Graphene/Epoxy Nanocomposites* " CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA Chine (octobre 2013).

D. Fabiani, P. Mancinelli, , S. Diaham, **F. Saysouk**, Z. Valdez-Nava, J. Castellon, and M. Fréchette " *Low Frequency Dielectric Response of Multilayer Graphene/Epoxy Nanocomposites* " CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA, Chine (octobre 2013).

S. Diaham, **F. Saysouk**, M.-L. Locatelli, B. Belkerk, Y. Scudeller, V. Salles, R. Chiarac and F. Toche, "*Structural, Electrical and Thermal Caractérisation of Polyimide/BN Nanocomposites*, ", Nanoworkshop 2013, Toulouse , France, September 16-18, 2013.

Z. Valdez-Nava, S. Diaham and **F. Saysouk**, “*Dielectric Properties of Multilayer Graphene/Epoxy Nanocomposites for Various Filler Contents* ”, Nanoworkshop 2013, Toulouse , France, September 16-18, 2013.

Références :

- [Aga 2000] T. Agaf, T. Koga, T. Takeichi. *Studies on thermal and mechanical properties of polyimide-clay nanocomposites*, Polymer, 42, 3399-3408, 2000.
- [Ali 2011] Asliza Alias, Z. Ahmad, A.B. Ismail, *Preparation of polyimide/Al₂O₃ composite films as improved solid dielectrics*, Materials Science and Engineering, Vol 176, pp 799-804, 2011.
- [And 2010] Thomas Andritsch, *Epoxy Based Nanodielectrics for High Voltage DC-Applications – Synthesis, Dielectric Properties and Space Charge Dynamics*, Thèse de l'Université Delft, Nederland, 2010.
- [Aym 2008] F. Aymonio, *Contribution à l'étude du comportement des systèmes d'isolation des machines tournantes à courant alternatif fonctionnant sous très hautes températures (200-400°C)*, PhD thesis, University of Toulouse, France, 2008.
- [Bai 2006] Guangzhao Bai, Wan Jiang and Lidong Chen, *Effect of Interfacial Thermal Resistance on Effective Thermal Conductivity of MoSi₂/SiC Composites*, Materials Transactions, Vol. 47, No. 4 pp 1247-1249, 2006.
- [Bar 1994] M. I. Baraton, L. Boulanger, M. Cauchetier, V. Lorenzelli, M. Luce, T. Merle, P. Quintard and Y. H. Zhou, J. Eur. Ceram. Soc. **13**, 371-378 (1994).
- [Ber 1986] A. Bernes, D. Chatain, J. P. Ibar, and C. Lacabanne, *Polarization Phenomena in Rheomolded Polymers*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. EI-21, No. 3, pp. 347-350, 1986.
- [Ber 1992] A. Bernes, D. Chatain, and C. Lacabanne, *Influence of Molecular Orientation on Polarization Phenomena in Polyethylene Terephthalate Films*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 27, No. 3, pp. 464- 471, 1992.
- [Ber 1995] D.H. Berns and M.A.Cappelli, *Cubic boron nitride synthesis in lowdensity supersonic plasma flows*, Applied Physics Letters, vol 68, 2711-2713, 1995.
- [Bow 2001] C. L. Bowman, J. K. Sutter, J. C. Thesken, and B. P. Rice. *Characterization of graphite fiber/polyimide composites for RLV applications*. 46th International SAMPE Symposium and Exhibition, 2001, 46.

- [Bru 1935] D.A.G. Bruggeman, *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*, Annalen der Physik, Vol. 24, 636-679, 1935.
- [Cas 1997] R. Casalini, D. Fioretto, A. Livi, M. Lucchesi, and P. A. Rolla, *Influence of the Glass Transition on the Secondary Relaxation of an Epoxy Resin*, Physical Review B, Vol. 56, No. 6, pp. 3016-3021, 1997.
- [Cao 2003] Cao Y, Irwin PC *The electrical conduction in polyimide nanocomposites*. IEEE Conf Electr Insul Dielectr Phenom: 116–119, 2003.
- [Cao 2004] Yang Cao, Patricia C. Irwin and Karim Younsi, *The Future of Nanodielectrics in the Electrical Power Industry*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol 11, No. 5, pp 797-807, 2004.
- [Cha 1989] K. K. Chakravorty, C. P. Chien, J. M. Cech, L. B. Branson, J. M. Atencio, T. M. White, L. S. Lathrop, B. W. Aker, M. H. Tanielian, and P.L Young. *High density interconnection using photosensitive polyimide and electroplated copper conductor lines*. Electronic Components Conference, 1989:135 – 142, 1989.
- [Che 1997] Xiaohe Chen and Kenneth E. Gonsalves, *Synthesis and properties of an aluminum nitride/polyimide nanocomposite prepared by a nonaqueous suspension process*, Journal of Materials Research, Vol 12, No 5, pp 1274-1286, 1997.
- [Che 1999] Yan Chen and Jude O. Iroh, *Synthesis and Characterization of Polyimide/Silica Hybrid Composites*, Vol 11, pp 1218-1222, 1999.
- [Chu 2001-a] I. S. Chung, C. E. Park, M. Ree, and S. Y. Kim, *Soluble Polyimides Containing Benzimidazole Rings for Interlevel Dielectrics*, Chemistry of Materials, Vol. 13, No. 9, pp. 2801-2806, 2001.
- [Dal 2000] M. Dalibart, L. Servant, *Spectroscopie dans l'Infrarouge*, Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation, Article pp. 2845, 2000.
- [Dan 1967] V. V. Daniel, *Dielectric Relaxation* (Academic Press, London and New York, 1967).
- [Dia 2007a] S. Diaham, M-L. Locatelli and T Lebey, *Conductivity spectroscopy in aromatic polyimide from 200 to 400 °C* Applied Physics Letters, Vol 17, pp 18-27, 2010.

[Dia 2007b] S. Diaham, *Etude du comportement sous haute température de matériaux polyimides en vue de la passivation de composants de puissance à semi-conducteurs grand gap*, PhD thesis, University of Toulouse, France, 2007.

[Dia 2010] S. Diaham, S. Zemat, M.-L. Locatelli, S. Dinculescu, M. Decup and T. Lebey, *Dielectric Breakdown of Polyimide Films: Area, Thickness and Temperature Dependence*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 27, No. 3, pp. 464- 471, 1992.

[Dia 2011a] S. Diaham and M.-L. Locatelli, *Time and frequency domains dc conductivity analysis in thin dielectric films at high temperature*, Journal of Applied Physics, Vol. 44, 105402 (5pp), 2011.

[Dia 2011b] S. Diaham, M.-L. Locatelli and R. Khazaka (2011). BPDA-PDA Polyimide: Synthesis, Characterizations, Aging and Semiconductor Device Passivation, High Performance Polymers - Polyimides Based - From Chemistry to Applications, Prof. Marc Abadie (Ed.), ISBN: 978-953-51-0899-3, InTech, DOI: 10.5772/53994. Available from: <http://www.intechopen.com/books/high-performance-polymers-polyimides-based-from-chemistry-to-applications/bpda-pda-polyimide-synthesis-characterizations-aging-and-semiconductor-device-passivation>.

[Dia 2011c] S. Diaham, M.-L. Locatelli, T. Lebey, D. Malec, *Thermal imidization optimization of polyimide thin films using Fourier transform infrared spectroscopy and electrical measurements*, Thin Solid Films, Vol. 519, pp. 1851–1856, 2011.

[Dia 2012a] S. Diaham, M.-L. Locatelli, *Concentration and mobility of charge carriers in thin polymers at high temperature determined by electrode polarization modeling*, Journal of Applied Physics, Vol 112, pp 013710-1-7, 2012.

[Dia 2012b] S. Diaham, M.-L. Locatelli, *Space-charge-limited currents in polyimide films*, Applied physics letter, Vol 101, pp 242908-1-4, 2012.

[Dub 1995] J. C. Dubois et G. Rabilloud, *Polymères Hétérocycliques Thermostables*, Techniques de l'Ingénieur, Traité Electronique, Article E 1855, 1995.

[Dup 2006] L. Dupont, *Contribution à l'étude de la durée de vie des assemblages de puissance dans les environnements haute température et avec des cycles thermiques de grande amplitude*, PhD thesis, Ecole normale supérieure de Cachan, 2006.

[Dupont]

http://www2.dupont.com/Kapton/en_US/assets/downloads/pdf/HN_datasheet.pdf

[Edwards55] W. M. Edwards and I. M. Robinson, *Polyimides of Pyromellitic Acid*, E. I. DuPont de Nemours and Company, US Patent No. 2710853, 1955.

[End 1965] A. L. Endrey, *Process for Preparing Polyimides by Treating Polyamides-Acids with Lower Fatty Monocarboxylic Acid Anhydrides*, E. I. Du Pont de Nemours and Company, US Patent No. 3179630, 1965.

[End 1966] A. L. Endrey, *Ammonium Salts of Aromatic Polyamides-Acids and Process for Preparing Polyimides Therefrom*, E. I. Du Pont de Nemours and Company, US Patent No. 3242136, 1966.

[Eve 1992] A. G. Every, Y. Tzou, D. P. H. Hasselman and R. Raj, *The effect of particle size on the thermal conductivity of ZnS/Diamond composites*, Acta metall, mater, Vol 40, No. 1, pp 123-129, 1992.

[Eyr 1992] C. Eyraud and A. Accary. Analyses thermique et calorimétrie différentielles. In *Traité Analyse et caractérisation*, number PE 1295, pages 1–14. Techniques de l'ingénieur, 1992.

[Far 1999] I. V Farr, *Synthesis and Characterization of Novel Polyimide Gas Separation Membrane Material Systems*. PhD thesis, Virginia Polytechnic Institute, 1999.

[Fri 1924] H. Fricke, *Mathematical treatment of the electric conductivity and capacity of the dispersed systems*, Physical Review, Vol. 24, No5, 575–587, 1924.

[Gre 2008] C. Green, A.S. Vaughan, *Nanodielectrics - how much do we really understand*, IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 24, №4, pp 6-16, 2008.

[Gho 1996] M. K. Ghosh and K. L. Mittal, editors. *Polyimides: Fundamentals and Applications*. New York: Marcel Dekker, 1996.

[Hid 2012] A. Hidalgo, V. Makarov, G. Morell, and B. R. Weiner, *High-Yield Synthesis of Cubic and Hexagonal Boron Nitride Nanoparticles by Laser Chemical Vapor Decomposition of Borazine*, Hindawi Publishing Corporation, vol 2013, pp 1-7, 2012.

[Ham 1960] R.L. Hamilton, *Thermal conductivity of two-phase materials*, Dissertation, University of Oklahoma, 1960.

- [Ham 1962] R.L. Hamilton, O.K. Crosser, *Thermal conductivity of homogeneous two-component systems*, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, Vol. 1, No3, 187-191, 1962.
- [Han 1973] J. R. Hanscomb and J. H. Calderwood, *Thermally Assisted Tunnelling in Polyimide Film Under Steady-State and Transient Conditions*, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 6, No. 9, pp. 1093-1104, 1973.
- [HARIS] www.harisdiamond.com/CBNeng.pdf
- [Hau 2002] R. Haubner, M. Wilhelm, R. Weissenbacher, B. Lux, *Boron Nitrides - Properties, Synthesis and Applications*, Structure and Bonding (livre), Vol. 102, 2002.
- [Hem 1984] W. Hemminger and G. Höhne. *Calorimetry – fundamentals and practice*, Verlag Chemis, Weinheim, 1984.
- [Koh 2008] Koh H C, Park J S et al, *Preparation and gas permeation properties of biodegradable polymer/layered silicate nanocomposite membranes*, vol 233, pp 201–209, 2008.
- [Hom 2005] J. Homberger, S. Mounce, R. Schupbach, B. McPherson, H. Mustainm, A. Mantooth, W. Browns, and A.B. Lostetter, “*High temperature integration of silicon carbide (SiC) and silicon on insulator (SOI) electronics in multichip power modules (MCPMs)*”, European power electronics and drives, EPE-Dresden 2005.
- [Horiba] <http://www.horiba.com/fr/scientific/products/particlecharacterization/technology/zeta-potential/>
- [Hus 2006] Hussain F, Hojjati M et al, *Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview*, J Compos Mater, vol 40, pp 1511–1575, 2006.
- [Iid 1994] K. Iida, S. Nakamura, and G. Sawa, *Dielectric Breakdown and Molecular Orientation of Poly(4,4'-Oxydiphenylene Pyromellitimide)*, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 33, No. 11, pp. 6235-6239, 1994.
- [Ito 1990] Y. Ito, M. Hikita, T. Kimura, and T. Mizutani, *Effect of Degree of Imidization in Polyimide Thin Films Prepared by Vapor Deposition Polymerization on the Electrical Conduction*, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 29, No. 6, pp. 1128-1131, 1990.
- [Ivo 2003(a)] M. Ivošević, R. Knight, S. R. Kalidindi, G. R. Palmese, and J. K. Sutter. *Microstructure and Properties of Thermally sprayed Functionally Graded Coatings for*

Polymeric Substrates: NASA-TM-212119. Technical report, NASA Center for AeroSpace Information (CASI): MD 21076, 2003.

[Ivo 2003(b)] M. Ivošević, R. Knight, S. R. Kalidindi, G. R. Palmese, and J. K. Sutter. *Optimal Substrate Preheating Model for Thermal Spray Deposition Onto Polymer Matrix Composites*: NASA-TM-212120. Technical report, NASA Center for AeroSpace Information (CASI): MD 21076, 2003.

[Jol 2004] P. Jolinat, *Techniques de Fabrication des Microsystèmes*, Vol. 1, pp. 121-142, Traité EGEM (Hermès, Paris, 2004).

[Jon 1982] R. M. Jones. *Mechanics of Composite Materials*. Taylor and Francis, Philadelphia, 2nd ed edition, 1982.

[Jon 1983] A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids* (Chelsea Dielectrics Press, London, 1983).

[Kad 2013] Kadir, B. *Mesure de débit par ultrasons - Mesure en conduite pleine Mesure en conduite pleine Techniques de l'ingénieur Métrologie relative aux fluides - Vitesses et débits*, Editions T.I., 2013, base documentaire : TIB402DUO.

[Kal 2005] I. M. Kalogeras, M. Roussos, A. Vassilikou-Dova, A. Spanoudaki, P. Pissis, Y. V. Savelyev, V. I. Shtompel, and L. P. Robota, *Structure and Relaxation Dynamics of Poly(Amide Urethane)s With Bioactive Transition Metal Acetyl Acetonates in Hard Blocks*, The European Physical Journal E, Vol. 18, No. 4, pp. 467-481, 2005.

[Kap 1941] Kapitza PL: In J Phys. Volume 4. (Moscow); 1941:181

[Kat 1999] Katsuo Kurabayashi, Mehdi Asheghi, Maxat Touzelbaev and Kenneth E. Goodson, *Measurement of the thermal conductivity anisotropy in polyimide films*, IEEE Journal of Microelectromechanical Systems, VOL 8, pp 180-191, 1999.

[Kha 2011] R. Khazaka, *“Etude du vieillissement de polymères isolants utilisés dans le packaging des modules de puissance haute température”*, PhD thesis, University of Toulouse, France, 2011.

[Koc 2012] R. KOCHETOV, *Thermal and Electrical Properties of Nanocomposites, Including Material Processing*, PHD Thesis, Lappeenranta University of Technology, Finland.

- [Koj 1989] K. Kojima, Y. Takai and M. Ieda, Electronic conduction in polyethylene naphthalate et high electric fields, *Journal of Appied Physics*, Vol 59, pp 2655-2659, 1986.
- [Koj 1989] M. Kojima, H. Sekine, H. Suzuki, H. Satou, D. Makino, F. Kataoka, J. Tanaka, and F. Shouji. *Photosensitive polyimide for IC devices. Electronic Components Conference*, 39:920 – 924, 1989.
- [Koo 2006] Koo JH *Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications*.Mc Graw-Hill,NewYork, NY
- [Kur 2010] Muneaki Kurimoto, Hitoshi Okubo, Katsumi Kato, Masahiro Hanai, Yoshikazu Hoshina, Masafumi Takei and Naoki Hayakawa, “*Permittivity Characteristics of Epoxy/Alumina Nanocomposite with High Particle Dispersibility by Combining Ultrasonic Wave and Centrifugal Force*”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 17*, 1268-1275, 2010.
- [Leo 2001] Leonard C. Thomas. Use of multiple heating rate dsc and modulated temperature dsc to detect and analyze temperature–time–dependent transitions in materials. American Laboratory, 2001.
- [Li 2007] Hongyan Li, Gang Liu, Bin Liu, Wei Chen, Shoutian Chen, Dielectric properties of polyimide/Al₂O₃ hybrids synthesized by in-situ polymerization, *Materials Letters*, Vol 61, pp 1507-1511, 2007.
- [Li 2011a] T.-L. Li, S. L.-C. Hsu, *Preparation and properties of thermally conductive photosensitive polyimide/boron nitride nanocomposites*, *journal of applied polymer scienc*, Vol. 121, pp. 916–922, 2011.
- [Li 2011b] T.-L. Li, and S. L.-C. Hsu, *Enhanced Thermal Conductivity of Polyimide Films via a Hybrid of Micro- and Nano-Sized Boron Nitride*, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 114, pp. 6825–6829, 2010.
- [Liu 2007] Wei-Dong Liu, Bao-Ku Zhu, Jian Zhang and You-Yi Xu, *Preparation and dielectric properties of polyimide/silica nanocomposite films prepared from sol–gel and blending process*, *Polymers for advanced Technologies*, Vol 18, pp 522-528, 2007
- [Liz 2012] E. Lizundia, A. Oleaga, A. Salazar, J.R. Sarasua, Nano- and microstructural effects on thermal properties of poly (L-lactide)/multi-wall carbon nanotube composites, *Polymer*, Vol 53, pp 2412-2421, 2012.

[LLE] *The properties of polyimide targets*, LLE Review, Vol 92.

[Ma 2008] Pengchang Ma, Wei Nie, Zhenghua Yang, Peihong Zhang, Gang Li, Qingquan Lei, Lianxun Gao,, Xiangling Ji, Mengxian Ding, *Preparation and Characterization of Polyimide/Al₂O₃ Hybrid Films by Sol–Gel Process*, Journal of Applied Polymer Science, Vol 108, pp 705-712, 2008.

[Mai 2006] Y-W. Mai, Z-Z. Yu, *Polymer nanocomposites*, Woodhead publishing Ltd., 2006.

[Malver] http://www.malverninstruments.fr/labfre/technology/laser_diffraction/laser_diffraction.htm

[Mar 1995] J.E. Mark, J. Wen, *Inorganic-organic composites containing mixed-oxide phases*, Macromolecular Symposia, Vol. 93, №1, pp 89-96, 1995.

[Mar 2001] A. Marcilla, J. A. Reyes-Labarta, and F. J. Sempere. *Dsc kinetic study of the transitions involved in the thermal treatment of polymers. methodological considerations*, Polymer, 42 :5343–5350, 2001.

[Mar 2003] S. Martin, *Mécanismes de Croissance et Propriétés de Couches Minces de Silice Hydrogénée Réalisées par Décharge Luminescente à la Pression atmosphérique, en Mélange Silane, Protoxyde d’Azote, Azote*, Thèse de Doctorat de l’Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2003.

[Mea 1995] M. Meador. *Materials challenge diversification and the future*. Proceedings 40th International SAMPE Symposium and Exhibition, 40:268–276, 1995.

[Mec 2001] J. B. Mecham, *Direct Polymerization of Sulfonated Poly(arylene ether) Random Copolymers and Poly(imide) Sulfonated Poly(arylene ether) Segmented Copolymers: New Candidates for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Material Systems*, Thèse de Doctorat du Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, Etat-Unis, 2001.

[Men 1997] C. Menguy, *Mesure des caractéristiques des matériaux solides*, Technique de l’ingénieur, Traité Génie Électrique, D 2 310, 1997.

[Mir 1997] P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty and D. L. Medlin, Mater. Sci. Eng. **R21**, 47-100 (1997).

- [Miy 2001] K. Miyairi, *Frequency Dependent Dielectric Breakdown of Thin Polyimide Films Prepared by Vapor Deposition Polymerization*, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 40, No. 3A, pp. 1297-1299, 2001.
- [NAG 2004] No author given. Helping aircraft engines lighten up. SPINOFF, 2004.
- [Nan 1997] Ce-Wen Nana, R. Birringer, David R. Clarke, H. Gleiter, Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance, Journal of Applied Physics, Vol 81, 1997.
- [Nel 2010] J. K. Nelson, *Dielectric polymer nanocomposites*, 2010
- [Neu 1989] Herebert John Neuhaus, *Electrical conduction in polyimide*, Doctor of philosophy in physics, Massachusetts institute of technology.
- [Oka 2006] Okada A, Usuki A, *Twenty years of polymer-clay nanocomposites. Macromol Mater Eng*, Vol 29, pp 1449–1476, 2006
- [Ora 2001] S. Orain, Y. Scudeller , S. Garcia , T. Brousse, *Use of genetic algorithms for the simultaneous estimation of thin fillms thermal conductivity and contact resistances*, International Journal of Heat and Mass Transfer, vol 44, pp 3973-3984 (2001).
- [Ord 2011] J. Ordonez-Miranda, Ronggui Yang, and J. J. Alvarado-Gil, *On the thermal conductivity of particulate nanocomposites*, Applied Physics Letters, Vol **98**, pp 233111-1 - 3, 2011.
- [Ord 2012] J. Ordonez-Miranda, J.J. Alvarado-Gil, *Thermal conductivity of nanocomposites with high volume fractions of particles*, Composites Science and Technology, Vol 72, pp 853–857, 2012.
- [Pau 2008] Paul D R, Robeson L M, *Polymer nanotechnology: nanocomposites*, Polymer, vol 49, pp 3187–3204, 2008
- [Pav 2008] Pavlidou S,Papaspyridesb CD, *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*, Prog Polym, vol 33, PP 1119–1198, 2008.
- [Pou 20005] Pourabas B, Raeesi V, *Preparation of ABS/montmorillonite nanocomposite using a solvent/non-solvent method*, Polymer, vol 46, pp 5533–5540, 2005.
- [Pet 1998] S. T. Peters, editor. Handbook of Composites. London; New York: Chapman & Hall, 2nd ed, 1998.

- [Pis 2007] P. Pissis, “Molecular dynamics of thermoset nanocomposites”, Thermoset nanocomposites for engineering applications, edited by R. Kotsilkova, Chapter 5, pp 143-206, Smithers Rapra Technology, 2007.
- [Raj 2008] G. G. Raju, R. Shaikh, S. Ul Haq, *Electrical Conduction Processes in Polyimide Films-I*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 15, No. 3, pp. 663-670, 2008.
- [Ric 1997] B. P. Rice and C. W. Lee, *Study of blister initiation and growth in high-temperature polyimide*, 29th International SAMPE Technical Conference, pages 675–685, 1997.
- [Roy 2007] Mihir Roy J. Keith Nelson R. K. MacCrone L. S. Schadler, *Candidate mechanisms controlling the electrical characteristics of silica/XLPE nanodielectrics*, Journal of Materials Science, vol. 42, issue 11, pp. 3789-3799, 2007.
- [Sae 2006] M.B. Saeed, Mao-Sheng Zhan, Adhesive strength of nano-size particles filled thermoplastic polyimides. Part-II: Aluminum nitride (AlN) nano-powder–polyimide, International Journal of Adhesion and adhesives, Vol 27, pp 319-329, 2007.
- [Sal 2009] Vincent Salles, Samuel Bernard, Junping Li, Arnaud Brioude, Sirine Chehaidi, Sylvie Foucaud, and Philippe Miele, *Design of Highly Dense Boron Nitride by the combination of Spray-Pyrolysis of Borazine and Additive-Free Sintering of Derived Ultrafine Powders*, Chem. Mater, vol 21, pp 2920–2929, 2009.
- [Sat 2010] Kimiyasu Sato, Hitomi Horibe, Takashi Shirai, Yuji Hotta, Hiromi Nakano, Hideaki Nagai, Kenshi Mitsuishid and Koji Wataria, *Thermally conductive composite films of hexagonal boron nitride and polyimide with affinity-enhanced interfaces*, Journal of Materials Chemistry, Vol 20, pp 2749-2752, 2010.
- [Saw 1980] G. Sawa, S. Nakamura, K. Iida and M. Ieda, *Electrical conduction of Polypyromellitimide films at temperatures of 120-180 °C*, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 19, No. 3, pp. 453-458, 1980.
- [SCEA] http://www.sceram.com/upload/fiches%20mati%C3%A8res/Nitruure_de_bore_1.png
- [Ses 1986] G. M. Sessler, B. Hahn, and D. Y. Yoon, *Electrical Conduction in Polyimide Films*, Journal of Applied Physics, Vol. 60, No. 1, pp. 318-326, 1986.

- [Shi 2004] E. Shin, J. C. Thesken, J. Sutter, K. Chuang, J. Juhas, A. Veverka, L. Inghram, C. Burke, J. E. Fink, and C. Arendt, *Fiber reinforcement architectures of PMC's in the Hygrothermal-Mechanical Performance for aeropropulsion applications*, High Temple Workshop XXIII, 2004.
- [Sin 2003] Sinha Ray S, Okamoto M, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, Prog Polym, vol28, pp 1539–1641, 2003.
- [Som 1974] T. Soma, A. Sawaoka and S. Saito, Mat. Res. Bull. **9**, 755-762 (1974).
- [Sro 1965] C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, and K. L. Olivier, *Aromatic Polypyromellitimides From Aromatic Polyamic Acids*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol. 3, pp. 1373-1390, 1965.
- [Sro 1991] C. E. Sroog, *Polyimides*, Progress in Polymer Science, Vol. 16, No. 4, pp. 561-694, 1991.
- [Spr 2004] D. Spry, P. Neudeck, R. Okojie, L.-Y. Chen, G. Beheim, R. Meredith, W. Mueller and T. Ferrier, “*Electrical Operation of 6H-SiC MESFET at 500 °C for 500 Hours in Air Ambient*”, IMAPS International High Temperature Electronics Conference, 2004.
- [Swa 1989] E.T. Swartz and R.O. Pohl, Rev. Mod. Phys. 61, 605 (1989)
- [Tan 2005] Toshikatsu Tanaka, Masahiro Kozako, Norikazu Fuse and Yoshimichi Ohki, Proposal of a Multi-core Model for Polymer Nanocomposite Dielectrics, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 12, No. 4, pp 669-681, 2005
- [Tan 2011] Mizuka TANIMOTO , Toshitaka YAMAGATA, Kenji MIYATA, and Shinji ANDO, Hexagonal boron nitride filled polyimide films : effects of filler particle size and orientation on composite thermal conductivity, the 32nd Japas Symposium on Thermophysical Properties, Nov 21-23, 2011, Yokohama.
- [Ter 2009] H. Termoss, *Préparation de revêtements de nitrure de bore (BN) par voie polymère précéramique. Etude des paramètres d'élaboration. Caractérisations physico-chimiques*, PHD thesis, Université Claude Bernard-Lyon 1- France, 2009
- [Tey 1997] G. Teyssède and C. Lacabanne. *Caractérisation des polymères par analyse thermique. In Traité Plastiques et Composites*, AM 3274. Techniques de l'ingénieur, 1997.

[Vau 2013] A. S. Vaughan, Nano at Nineteen, International Conference on Solid Dielectrics, Bologna, Italy, 2013.

[Wan 2000] Zengbin Wang Tomonori Iizuka Masahiro Kozako Yoshimichi Ohki and Toshikatsu Tanaka. *Development of Epoxy/BN Composites with High Thermal Conductivity and Sufficient Dielectric Breakdown Strength Part II -Breakdown Strength*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 18, No. 6; December 2011.

[Wei 2000] E. S. Weiser, T. F. Johnson, T. L. St Clair, Y. Echigo, H. Kaneshiro, and B. W. Grimsley. Polyimide foams for aerospace vehicles. High Performance Polymers, 12(3):1–12, 2000.

[Wil 1966] R. G. Wilson, *Vacuum thermionic work functions of polycrystalline Bz, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Pt and tupe 304 Stainless steel*, Journal o Applied Physics, Vol 37, pp 2261-2267, 1966.

[Wil 1998] G. Williams, D. K. Thomas, "*Phenomenological and Molecular Theories of Dielectric and Electrical Relaxation of Materials, Novocontrol*", 1998.

[Wou 2009] M. Wouters, *Improving thermal-electrical behaviour of insulating materials by diamond-epoxy nanocomposites to clarify physical and chemical interactions between nanoparticles with polymeric matrices*, TNO report, 2009.

[Wun 1973] B. Wunderlich. *Thermal analysis of polymers*. Journal of Thermal analysis, Vol 5, pp 117-136, 1973.

[Xia] <https://www.xiameter.com/en/ExploreSilicones/Documents/Silane%20Chemistry-2a-95-719-01-F2.pdf>

[Xie 2004] Shu-Hui Xie, Bao-Ku Zhu, Ju-Biao Li, Xiu-Zhen Wei, Zhi-Kang Xu, Preparation and properties of polyimide/aluminum nitride composites, Material properties, Vol 23, pp 797-804, 2004.

[Yan 2012] Wenhui Yang, Ran Yi, Xu Yang, Man Xu, Sisi Hui, and Xiaolong Cao, *Effect of Particle Size and Dispersion on Dielectric Properties in ZnO/Epoxy Resin Composites*, Transactions on Electrical and Electronic Materials, Vol. 13, No. 3, pp. 116-120, 2012.

[Yua 2008] Y. Chen, L. Del Castillo, N. Aranki, C. Assad, M. Mazzola, M. Mojarradi, E. Kolawa, *Reliability Assessment of High Temperature Electronics and Packaging Technologies for Venus Mission*, IEEE 46 Annual International Reliability Physics Symposium, Phoenix, 2008.